CARGA FORMAL E ESTRUTURAS DE LEWIS ALTERNATIVAS

Quando representamos uma estrutura de Lewis, estamos descrevendo a maneira com que os elétrons estão distribuídos em uma molécula ou em um íon poliatômico. Em alguns casos, podemos representar duas ou mais estruturas de Lewis válidas para uma molécula que obedeçam à regra do octeto. Pode-se dizer que todas essas estruturas contribuem para a distribuição real dos elétrons na molécula, mas nem todas contribuem da mesma forma. Afinal, como decidimos qual das várias estruturas de Lewis é a mais importante? Uma maneira é fazer uma "contagem" dos elétrons de valência para determinar a *carga formal* dos átomos em cada estrutura de Lewis. **A carga formal** de qualquer átomo em uma molécula é aquela que o átomo teria se cada par de elétrons ligante na molécula fosse compartilhado igualmente entre os dois átomos envolvidos na ligação.

Para calcular a carga formal de qualquer átomo em uma estrutura de Lewis, atribuímos elétrons ao átomo da seguinte maneira:

1. *Todos* os elétrons não compartilhados (não ligantes) são atribuídos ao átomo em que eles são encontrados.
2. Para qualquer ligação — simples, dupla ou tripla —, *metade* dos elétrons ligantes é atribuída a cada átomo na ligação.

A carga formal de cada átomo é calculada a partir da subtração do número de elétrons atribuídos ao átomo do número de elétrons de valência do átomo neutro:

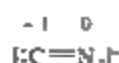
$$\text{Carga formal} = \text{elétrons de valência} - \text{1/2 (elétrons ligantes)} - \text{elétrons não ligantes} \quad [8.11]$$

Para praticar, vamos calcular as cargas formais dos átomos presentes no íon cianeto, CN^-, que tem a estrutura de Lewis:

$$[:C{\equiv}N:]^-$$

O átomo de C neutro tem quatro elétrons de valência. Há seis elétrons na ligação tripla do cianeto e dois elétrons não ligantes no C. Calculamos a carga formal em C da seguinte maneira: $4 - \frac{1}{2}(6) - 2 = -1$. Para N, o número de elétrons de valência é cinco; há seis elétrons na ligação tripla do cianeto e dois elétrons não ligantes no N.

A carga formal em N é: $5 - 1/2(6) - 2 = 0$. Podemos representar o íon inteiro com sua carga formal:

$$[\overset{-1}{:C}{\equiv}\overset{0}{N:}]^-$$

Observe que a soma das cargas formais é igual à carga global no íon, 1−. As cargas formais em uma molécula neutra devem ser zeradas, enquanto a soma das cargas formais em um íon resulta na carga do íon.

Uma vez que podemos representar várias estruturas de Lewis para uma mesma molécula, o conceito de carga formal pode nos ajudar a decidir qual dentre elas é a mais importante, que chamaremos de estrutura de Lewis *dominante*. Uma estrutura de Lewis do CO_2, por exemplo, tem duas ligações duplas. No entanto, também podemos satisfazer a regra do octeto ao representar uma estrutura de Lewis com uma ligação simples e uma ligação tripla. Calculando as cargas formais nessas estruturas, teremos:

	O	C	O	O	C	O
Elétrons de valência:	6	4	6	6	4	6
- (Elétrons atribuídos ao átomo):	6	4	6	7	4	5
Carga formal:	0	0	0	−1	0	+1

Observe que, em ambos os casos, as cargas formais são zeradas, como esperado, porque o CO_2 é uma molécula neutra. Então, qual é a estrutura mais correta? Como regra geral, quando mais de uma estrutura de Lewis é possível, podemos usar as seguintes diretrizes para escolher a dominante.

1. A estrutura de Lewis dominante costuma ser aquela em que os átomos têm cargas formais mais próximas de zero.
2. A estrutura de Lewis em que há qualquer carga negativa nos átomos mais eletronegativos é geralmente mais dominante que aquela com cargas negativas nos átomos menos eletronegativos.

Assim, a primeira estrutura de Lewis do CO_2 é a dominante pois os átomos não apresentam carga formal e, dessa maneira, satisfazem a primeira diretriz. A outra estrutura de Lewis mostrada (e a similar a ela, que tem uma ligação tripla com o O da esquerda e uma ligação simples com o O da direita) contribui pouco para a estrutura real.

Embora o conceito de carga formal ajude-nos a dispor estruturas de Lewis alternativas em ordem de importância, você deve lembrar que *cargas formais não representam cargas reais nos* átomos. Essas cargas são apenas uma convenção. As distribuições de cargas reais em moléculas e íons não são determinadas por cargas formais, mas por uma série de outros fatores, incluindo as diferenças de eletronegatividade entre os átomos.

Reflita

Suponha que uma estrutura de Lewis de uma molécula neutra que contém flúor resulte em uma carga formal de +1 no átomo de flúor. A que conclusão você pode chegar a partir dessa suposição?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 8.9

Estrutura de Lewis e cargas formais

Três possíveis estruturas de Lewis do íon tiocianato, NCS^-, são:

$$[:\ddot{N}{-}C{\equiv}S:]^- \qquad [\ddot{N}{=}C{=}\ddot{S}]^- \qquad [:N{\equiv}C{-}\ddot{S}:]^-$$

(a) Determine as cargas formais em cada estrutura.
(b) Com base nas cargas formais, qual estrutura de Lewis é a dominante?

SOLUÇÃO

(a) Os átomos neutros de N, C e S têm cinco, quatro e seis elétrons de valência, respectivamente. Assim, podemos determinar as cargas formais nas três estruturas, usando as regras que acabamos de discutir:

$$\overset{-2}{[:\ddot{N}}{-}\overset{0}{C}{\equiv}\overset{+1}{S:}]^- \qquad \overset{-1}{[\ddot{N}}{=}\overset{0}{C}{=}\overset{0}{\ddot{S}}]^- \qquad \overset{0}{[:N}{\equiv}\overset{0}{C}{-}\overset{-1}{\ddot{S}:}]^-$$

Como esperado, o resultado das somas das cargas formais nas três estruturas é 1−, a carga total do íon.

(b) A estrutura de Lewis dominante geralmente produz cargas formais de menor magnitude (primeira diretriz), eliminando a estrutura da esquerda. Além disso, como discutido na Seção 8.4, o N é mais eletronegativo que o C ou o S. Portanto, esperamos que haja alguma carga formal negativa no átomo de N (segunda diretriz). Por essas duas razões, a estrutura de Lewis do meio é a dominante do NCS^-.

Para praticar: exercício 1

O oxicloreto de fósforo tem a fórmula química $POCl_3$, na qual P é o átomo central. Para diminuir a carga formal, quantas ligações com os outros átomos o fósforo faz na molécula? (Conte cada ligação simples como sendo uma, cada ligação dupla como duas e cada ligação tripla como três.)
(a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7

Para praticar: exercício 2

O íon cianato, NCO^-, tem três estruturas de Lewis possíveis. (a) Represente essas três estruturas e atribua cargas formais a cada uma delas. (b) Qual estrutura de Lewis é a dominante?

OLHANDO DE PERTO | NÚMEROS DE OXIDAÇÃO, CARGAS FORMAIS E CARGAS PARCIAIS REAIS

No Capítulo 4, introduzimos as regras de atribuição dos *números de oxidação* aos átomos. O conceito de eletronegatividade é a base desses números. Um número de oxidação de um átomo representa a carga que o átomo teria se suas ligações fossem completamente iônicas. Ou seja, ao determinar o número de oxidação, todos os elétrons compartilhados são considerados parte do átomo mais eletronegativo. Por exemplo, considere a estrutura de Lewis do HCl na **Figura 8.11(a)**. Para atribuir números de oxidação, os dois elétrons presentes na ligação covalente entre os átomos são atribuídos ao átomo de Cl mais eletronegativo. Esse procedimento deixa o Cl com oito elétrons de valência, sendo um a mais que o átomo neutro. Assim, seu número de oxidação é −1. O hidrogênio não tem elétrons de valência quando são contados dessa forma, deixando-o com um número de oxidação +1.

Ao atribuirmos cargas formais aos átomos presentes no HCl [Figura 8.11(b)], ignoramos a eletronegatividade; os elétrons presentes nas ligações são atribuídos igualmente aos dois átomos ligados. Nesse caso, o Cl tem sete elétrons atribuídos a ele, quantidade igual à do átomo de Cl neutro, e o H tem um elétron atribuído a ele. Assim, as cargas formais do Cl e do H nesse composto são iguais a zero.

O número de oxidação e a carga formal não representam com precisão as cargas reais nos átomos porque os números de oxidação exageram o papel da eletronegatividade e as cargas formais o ignoram. Parece razoável que os elétrons em ligações covalentes sejam compartilhados de acordo com as eletronegatividades relativas dos átomos ligados. A Figura 8.7 mostra que o Cl tem eletronegatividade de 3,0, enquanto o valor da eletronegatividade do H é 2,1. Portanto, pode-se esperar que o átomo de Cl mais eletronegativo tenha aproximadamente $3{,}0/(3{,}0 + 2{,}1) = 0{,}59$ da carga elétrica do par ligante, enquanto o átomo de H teria $2{,}1/(3{,}0 + 2{,}1) = 0{,}41$ da carga. Como a ligação é formada por dois elétrons, a participação do átomo de Cl é de $0{,}59 \times 2e = 1{,}18e$ ou $0{,}18e$ a mais que o átomo de Cl neutro. Isso faz com que o Cl tenha carga parcial negativa de 0,18− e, portanto, o H tenha carga parcial positiva de 0,18+. (Observe novamente que quando escrevemos números de oxidação e cargas formais os sinais de menos e mais são colocados *antes* da magnitude e, *depois* da magnitude quando escrevemos cargas reais.)

O momento de dipolo do HCl fornece uma medida experimental da carga parcial em cada átomo. No *Exercício resolvido 8.5*, vimos que o momento de dipolo do HCl corresponde a uma carga parcial de 0,178+ no H e 0,178− no Cl, valores que coincidem com a aproximação simples que fizemos, baseada em eletronegatividades. Embora nosso método de aproximação apresente números estimados para a magnitude da carga em átomos, a relação entre eletronegatividades e separação de cargas é geralmente mais complicada. Como já vimos, programas de computador que empregam princípios da mecânica quântica têm sido desenvolvidos

para que possamos obter estimativas mais precisas das cargas parciais nos átomos, mesmo em moléculas complexas. Uma representação gráfica computadorizada da distribuição da carga calculada no HCl é apresentada na Figura 8.11(c).

Exercícios relacionados: 8.8, 8.49, 8.50, 8.51, 8.52, 8.86, 8.87, 8.90, 8.91

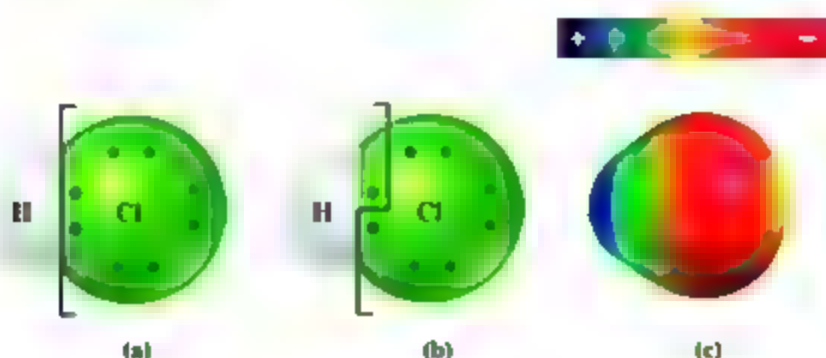
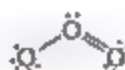



Figura 8.11 (a) Número de oxidação, (b) carga formal e (c) distribuição da densidade eletrônica para a molécula de HCl.

8.6 | ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA

Por vezes, encontramos moléculas e íons em que o arranjo de átomos determinado experimentalmente não é descrito de maneira adequada por uma única estrutura de Lewis dominante. Considere o ozônio, O_3, que é uma molécula angular com dois comprimentos de ligação O—O iguais (**Figura 8.12**). Como cada átomo de oxigênio contribui com 6 elétrons de valência, a molécula de ozônio tem 18 elétrons de valência. Isso significa que a estrutura de Lewis deve ter uma ligação simples O—O e uma ligação dupla O=O para que cada átomo apresente um octeto de elétrons a seu redor:

$$:\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}=\ddot{O}:$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual característica dessa estrutura sugere que os dois átomos de O mais externos são equivalentes de algum modo?

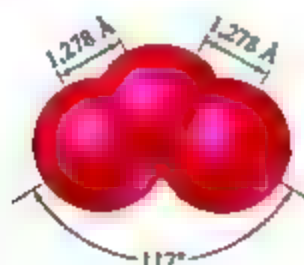
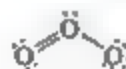



Figura 8.12 Estrutura molecular do ozônio.

No entanto, essa estrutura específica não pode ser a dominante, pois a ligação O—O é diferente da outra, contradizendo a estrutura observada — esperamos que a ligação dupla O=O seja menor que a ligação simples O—O. (Seção 8.3) Entretanto, ao representar estruturas de Lewis, podemos facilmente colocar a ligação O=O à esquerda:

$$\ddot{O}=\ddot{O}-:\ddot{\underset{..}{O}}:$$

Não há razão para que uma dessas estruturas de Lewis seja a dominante, uma vez que elas são representações válidas da molécula. A disposição dos átomos nessas duas estruturas de Lewis alternativas, mas completamente equivalentes, é a mesma, mas a disposição dos elétrons é diferente; chamamos esse tipo de estrutura de Lewis de **estruturas de ressonância**. Para descrever a estrutura do ozônio da maneira correta, escrevemos as duas estruturas de ressonância e inserimos uma seta dupla para indicar que a molécula real encontra-se entre essas duas:

$$\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}$$

Para entender por que certas moléculas têm mais de uma estrutura de ressonância, podemos fazer uma analogia com uma mistura de tintas de cores diferentes (**Figura 8.13**). Azul e amarelo são cores primárias, sendo assim, a mistura de uma quantidade igual de pigmentos azul e amarelo produz o pigmento verde. Não podemos descrever o pigmento verde como uma cor primária específica, porém ele tem sua própria identidade. A cor verde não oscila entre duas cores primárias: não é azul em parte do tempo e amarela em outro momento. Desse mesmo modo, não se pode dizer que moléculas, como a de ozônio, oscilam

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

A densidade eletrônica está de acordo com as contribuições equivalentes das duas estruturas de ressonância do O_3? Explique.

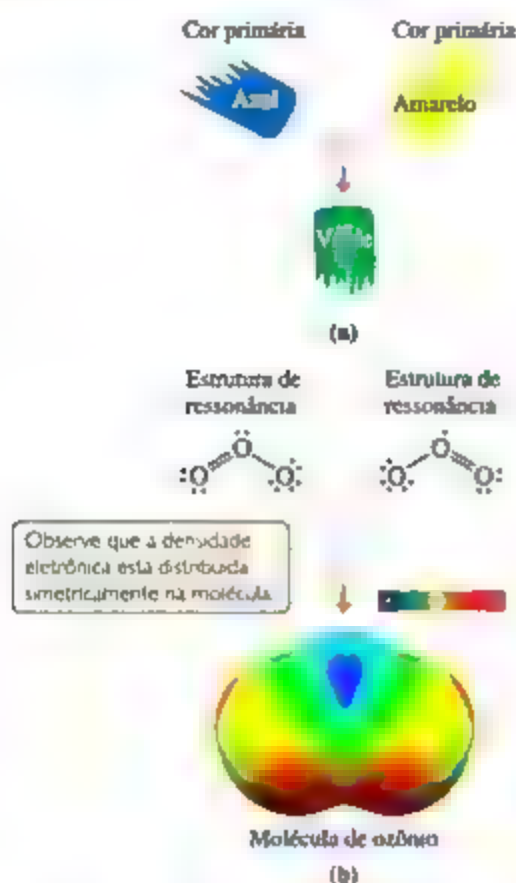



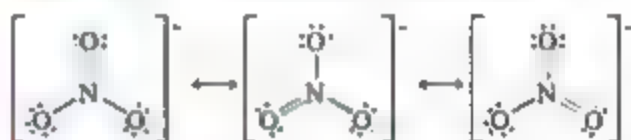
Figura 8.13 Ressonância. A descrição de uma molécula como sendo um híbrido entre diferentes estruturas de ressonância é semelhante à descrição de uma cor de tinta resultando da mistura de cores primárias. **(a)** A tinta verde é uma mistura de azul e amarelo. Não podemos descrever o verde como uma cor primária específica. **(b)** A molécula de ozônio é uma mistura de duas estruturas de ressonância. Não podemos descrever a molécula de ozônio em termos de uma única estrutura de Lewis.

entre as duas estruturas de Lewis mostradas anteriormente — há duas estruturas de Lewis dominantes e equivalentes, que contribuem com o mesmo peso em importância para a estrutura real da molécula.

A real disposição dos elétrons em moléculas como as de O_3 deve ser considerada um híbrido de duas (ou mais) estruturas de Lewis. Assim como ocorre com a tinta verde, a molécula tem sua própria identidade, sendo diferente de cada estrutura de ressonância. Por exemplo, a molécula de ozônio tem sempre duas ligações O—O equivalentes, cujos comprimentos são intermediários entre os de uma ligação simples oxigênio—oxigênio e de uma ligação dupla oxigênio—oxigênio. Outra maneira de enxergar essa situação é entender que as regras para representar as estruturas de Lewis não permitem que haja uma única estrutura dominante para a molécula de ozônio. Por exemplo, não há regras para representar semiligações. Podemos contornar essa limitação representando duas estruturas de Lewis equivalentes que, em média, correspondem àquelas observadas experimentalmente.

Reflita

As ligações O—O no ozônio são descritas frequentemente como ligações "um e meio". Essa descrição está de acordo com a ideia de ressonância?

Outro exemplo de estrutura de ressonância que pode ser considerado é o íon nitrato, NO_3^-, para o qual três estruturas de Lewis equivalentes são representadas:

Observe que a disposição dos átomos é igual em cada estrutura — de modo que apenas a disposição dos elétrons é diferente. Ao representar estruturas de ressonância, os mesmos átomos devem ser ligados uns aos outros em todas as estruturas, fazendo com que as diferenças estejam na disposição dos elétrons. As três estruturas de Lewis do NO_3^- são igualmente dominantes e, juntas, descrevem de maneira adequada o íon, no qual os três comprimentos de ligação N—O são iguais.

Reflita

Descrevemos as ligações O—O no O_3 como ligações "um e meio". Como você descreveria as ligações N—O no NO_3^-?

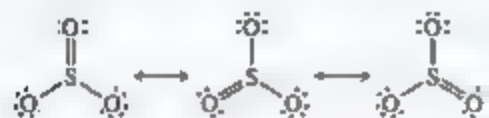
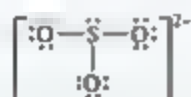
Há algumas moléculas ou íons para os quais todas as possíveis estruturas de Lewis podem não ser equivalentes. Isso significa que uma ou mais estruturas de ressonância são mais dominantes que outras. Encontraremos exemplos desse tipo mais adiante neste capítulo.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 8.10

Estruturas de ressonância

Qual das duas moléculas, SO_3 ou SO_3^{2-}, tem as menores ligações enxofre—oxigênio?

SOLUÇÃO

O átomo de enxofre apresenta seis elétrons de valência, assim como o de oxigênio. Portanto, o SO_3 tem 24 elétrons de valência. Ao escrever a estrutura de Lewis, vemos que três estruturas de ressonância equivalentes podem ser representadas.

Assim como acontece com o NO_3^-, a estrutura real do SO_3 é um híbrido das três. Dessa forma, cada comprimento de ligação S—O deve ser de aproximadamente um terço da medida do comprimento de uma ligação simples e do comprimento de uma ligação dupla. Ou seja, a ligação S—O deve ser menor que a ligação simples, mas não tão pequena quanto a ligação dupla. O íon SO_3^{2-} tem 26 elétrons, levando a uma estrutura de Lewis dominante, na qual todas as ligações S—O são simples:

Até o momento, a análise das estruturas de Lewis permite concluir que o SO_3 deve ter ligações S—O mais curtas que o SO_3^{2-}. Essa conclusão está correta: os comprimentos das ligações S—O medidos experimentalmente são de 1,42 Å no SO_3 e de 1,51 Å no SO_3^{2-}.

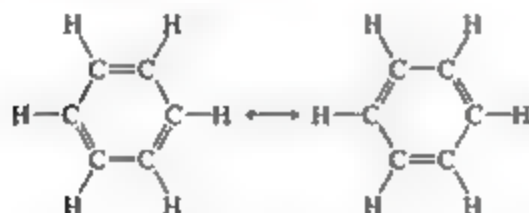
Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes afirmações sobre ressonância é verdadeira?
(a) Ao representar estruturas de ressonância, você pode alterar a maneira com que os átomos estão ligados.
(b) O íon nitrato tem duas ligações N—O curtas e duas ligações N—O longas.
(c) "Ressonância" se refere à ideia de que as moléculas ressoam rapidamente entre diferentes padrões de ligação.
(d) O íon cianeto tem apenas uma estrutura de ressonância dominante.
(e) Todas as alternativas estão corretas.

Para praticar: exercício 2

Represente duas estruturas de ressonância equivalentes do íon formato, HCO_2^-.

RESSONÂNCIA NO BENZENO

A ressonância é um conceito importante na descrição das ligações em moléculas orgânicas, particularmente nas *aromáticas*, categoria que inclui o hidrocarboneto *benzeno*, C_6H_6. Os seis átomos de C estão ligados em um anel hexagonal, e um átomo de H está ligado a cada átomo de C. Podemos escrever duas estruturas de Lewis dominantes equivalentes do benzeno, sendo que cada uma delas satisfaz a regra do octeto. Essas duas estruturas estão em ressonância:

Observe que as ligações duplas estão em lugares diferentes nas duas estruturas. Cada uma dessas estruturas de ressonância mostra três ligações simples carbono—carbono e três ligações duplas carbono—carbono. No entanto, dados experimentais mostram que as seis ligações C—C têm o mesmo comprimento, de 1,40 Å, valor intermediário entre o comprimento de uma ligação simples C—C (1,54 Å) e uma ligação dupla C—C (1,34 Å). Pode-se dizer que cada uma das ligações C—C no benzeno é um híbrido entre uma ligação simples e uma ligação dupla (**Figura 8.14**).

O benzeno é geralmente representado pela omissão dos átomos de hidrogênio e exposição apenas da estrutura de carbono—carbono com os vértices sem o C. Nessa

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o significado das ligações tracejadas neste modelo de bola e vareta?

Figura 8.14 Benzeno, um composto orgânico "aromático". A molécula de benzeno é um hexágono regular de átomos de carbono, de modo que cada um está ligado a um átomo de hidrogênio. As linhas tracejadas representam o híbrido de duas estruturas de ressonância equivalentes, e as ligações C—C são intermediárias entre ligações simples e duplas.

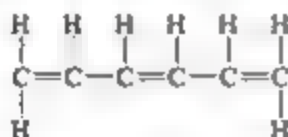
convenção, a ressonância na molécula é representada por duas estruturas separadas por uma seta dupla ou por uma notação abreviada, na qual traçamos um hexágono com um círculo dentro:

A notação abreviada mostra que o benzeno é um híbrido entre duas estruturas de ressonância, enfatizando que as ligações duplas C=C não podem ser colocadas em lados específicos do hexágono. Os químicos usam ambas as representações do benzeno alternadamente.

A disposição das ligações no benzeno confere estabilidade especial à molécula. Como resultado, milhões de compostos orgânicos contêm o anel de seis membros, que é característico do benzeno. Muitos desses compostos são importantes em áreas como bioquímica, indústria farmacêutica e produção de materiais modernos.

Reflita

Cada estrutura de Lewis do benzeno tem três ligações duplas C=C. Outro hidrocarboneto que contém três ligações duplas C=C é o *hexatrieno*, C_6H_8. Uma estrutura de Lewis do hexatrieno é:

```
H   H   H   H   H   H
|   |   |   |   |   |
C = C — C = C — C = C
|                   |
H                   H
```

Você acha que o hexatrieno terá várias estruturas de ressonância? Em caso negativo, por que essa molécula é diferente do benzeno com relação à ressonância?

8.7 | EXCEÇÕES À REGRA DO OCTETO

A regra do octeto é tão simples e útil para a introdução dos conceitos básicos das ligações que você pode partir do princípio que ela é sempre obedecida. No entanto, na Seção 8.2, observamos sua limitação quando tratamos de compostos iônicos de metais de transição. A regra também falha em situações que envolvem ligação covalente. Essas exceções à regra do octeto são principalmente dos três seguintes tipos:

1. Moléculas e íons poliatômicos que contêm número ímpar de elétrons.
2. Moléculas e íons poliatômicos em que um átomo tem menos de oito elétrons de valência (um octeto).
3. Moléculas e íons poliatômicos em que um átomo tem mais de oito elétrons de valência (um octeto).

NÚMERO ÍMPAR DE ELÉTRONS

Na grande maioria das moléculas e íons poliatômicos, o número total de elétrons de valência é par, ocorrendo emparelhamento total dos elétrons. No entanto, em algumas moléculas e íons poliatômicos, como ClO_2, NO, NO_2 e O_2^-, o número de elétrons de valência é ímpar. Dessa forma, o emparelhamento total desses elétrons não ocorre, e é impossível que cada átomo fique com um octeto à sua volta. Por exemplo, o NO contém 5 + 6 = 11 elétrons de valência. As duas estruturas de Lewis mais importantes para essa molécula são:

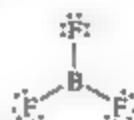
$$\dot{\text{N}}=\ddot{\text{O}} \quad \text{e} \quad \ddot{\text{N}}=\dot{\text{O}}$$

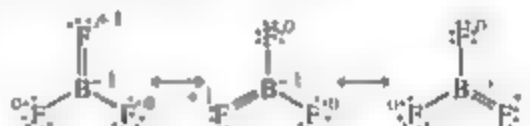
Reflita

Com base na análise das cargas formais, qual das estruturas de Lewis do NO é a dominante?

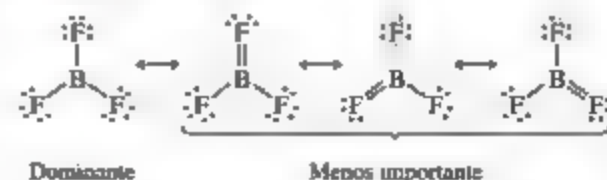
MENOS DE UM OCTETO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA

Um segundo tipo de exceção ocorre quando há menos de oito elétrons de valência (um octeto) em torno de um átomo, em uma molécula ou em um íon poliatômico. Essa situação também é relativamente rara (com exceção do hidrogênio e do hélio, como já discutido) e, na maioria das vezes, é encontrada em compostos de boro e berílio. Como exemplo, vamos considerar o trifluoreto de boro, BF_3. Se seguirmos as primeiras etapas do procedimento para a representação das estruturas de Lewis, obteremos a seguinte estrutura:

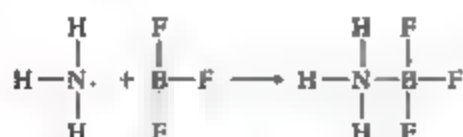
[Estrutura de Lewis do BF_3: B central ligado a três :F:]

em que apenas seis elétrons circundam o átomo de boro. A carga formal é igual a zero no B e no F, e completamos o octeto em torno do boro formando uma dupla ligação (lembre-se de que, se não há elétrons suficientes para deixar o átomo central com um octeto, uma ligação múltipla pode ser a saída). Ao fazê-lo, vemos que existem três estruturas de ressonância equivalentes (as cargas formais são mostradas em vermelho):

[Três estruturas de ressonância do BF_3 com uma ligação dupla B=F; cargas formais: F +1, B −1, demais F 0]

Cada uma dessas estruturas força um átomo de flúor a compartilhar elétrons adicionais com o átomo de boro, o que representa uma inconsistência, pois o flúor é altamente eletronegativo. Na verdade, as cargas formais indicam que a situação é desfavorável. Em cada estrutura, o átomo de F envolvido na ligação dupla B=F tem uma carga formal de +1, enquanto o átomo menos eletronegativo de B tem carga formal de −1. Assim, as estruturas de ressonância com uma ligação dupla B=F são menos importantes do que aquela em que há menos de um octeto de elétrons de valência em torno do boro:

[Estrutura com ligações simples ↔ três estruturas com ligação dupla B=F]

Dominante — Menos importante

Geralmente, representamos o BF_3 usando apenas a estrutura de ressonância dominante, na qual seis elétrons de valência circundam o boro. O comportamento químico do BF_3 é consistente com essa representação. Esse composto reage vigorosamente com moléculas com um par

de elétrons não compartilhados, que podem ser utilizados para formar uma ligação com o boro, conforme a seguinte reação:

$$H_3N: + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$$

No composto estável NH_3BF_3, o boro tem um octeto de elétrons de valência.

MAIS QUE UM OCTETO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA

A terceira e maior classe de exceções consiste em moléculas ou íons poliatômicos em que há mais de oito elétrons na camada de valência de um átomo. Quando representamos a estrutura de Lewis do PF_5, por exemplo, somos forçados a colocar dez elétrons em torno do átomo de fósforo central:

Moléculas e íons com mais de um octeto de elétrons em torno do átomo central são frequentemente chamados de *hipervalentes*. Outros exemplos de espécies hipervalentes são o SF_4, o AsF_6^- e o ICl_4^-. As moléculas correspondentes, em que o átomo central pertence ao segundo período, como o NCl_5 e o OF_4, *não* existem.

Moléculas hipervalentes são formadas apenas para átomos centrais do terceiro período em diante na tabela periódica. A principal razão para a sua formação é o tamanho relativamente maior do átomo central. Por exemplo, um átomo de P é suficientemente grande para que cinco átomos de F (ou mesmo cinco átomos de Cl) sejam ligados a ele sem que a região em que as ligações ocorrem fique cheia demais. Por outro lado, um átomo de N é muito pequeno para acomodar cinco átomos ligados a ele. Como o tamanho é um fator importante, as moléculas hipervalentes ocorrem com maior frequência quando o átomo central se liga aos átomos menores e mais eletronegativos, assim como F, Cl e O.

A noção de que uma camada de valência pode conter mais de oito elétrons também está de acordo com a presença de orbitais *nd* não preenchidos em átomos do terceiro período em diante. (Seção 6.8) A título de comparação, em elementos do segundo período, apenas os orbitais de valência 2*s* e 2*p* estão disponíveis para a ligação. No entanto, a teoria a respeito da ligação em moléculas, como a de PF_5 e a de SF_6, sugere que a presença de orbitais 3*d* não preenchidos no P e no S tem um impacto relativamente insignificante na formação de moléculas hipervalentes. Atualmente, a maioria dos químicos acredita que o tamanho maior dos átomos do terceiro ao sexto período é mais importante para explicar a hipervalência que a presença de orbitais *d* não preenchidos.

Por fim, para representar algumas estruturas de Lewis, você pode escolher entre satisfazer a regra do octeto e obter as cargas formais mais favoráveis, usando mais de um octeto de elétrons. Por exemplo, considere estas estruturas de Lewis do íon fosfato, PO_4^{3-}:

EXERCÍCIO RESOLVIDO 8.11

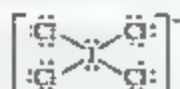
Estrutura de Lewis para um íon com mais de oito de elétrons (um octeto)

Represente a estrutura de Lewis do ICl_4^-.

SOLUÇÃO

O iodo (grupo 7A) tem sete elétrons de valência e cada átomo de cloro (grupo 7A) também tem sete. Um elétron extra é adicionado para justificar a carga 1− do íon. Portanto, o número total de elétrons de valência é $7 + (4 \times 7) + 1 = 36$.

I é o átomo central no íon. Colocar oito elétrons em torno de cada átomo de Cl (incluindo um par de elétrons entre o I e cada Cl, para representar a ligação simples entre esses átomos) requer $8 \times 4 = 32$ elétrons.

Dessa forma, ficamos com $36 - 32 = 4$ elétrons para serem colocados no átomo maior de iodo:

Assim, o iodo tem 12 elétrons de valência em torno dele, quatro a mais que o necessário para formar um octeto.

Para praticar: exercício 1

Em qual dessas moléculas ou íons há somente um par de elétrons no átomo central de enxofre? (a) SF_4, (b) SF_6, (c) SOF_4, (d) SF_2, (e) SO_4^{2-}

Para praticar: exercício 2

(a) Qual dos átomos a seguir nunca é encontrado com mais de um octeto de elétrons de valência em torno dele? S, C, P, Br, I.
(b) Represente a estrutura de Lewis do XeF_2.

$$\left[:\ddot{O}-P(:\ddot{O}:)(:\ddot{O}:)-\ddot{O}: \right]^{3-} \quad \left[\ddot{O}=P(:\ddot{O}:)(:\ddot{O}:)-\ddot{O}: \right]^{3-}$$

As cargas formais nos átomos são mostradas em vermelho. Na estrutura da esquerda, o átomo de P obedece à regra do octeto. Já na estrutura da direita, o átomo de P tem cinco pares de elétrons, resultando em menores cargas formais nos átomos. (Você deve ser capaz de perceber que existem três estruturas de ressonância adicionais para a estrutura de Lewis da direita.)

Os químicos ainda não chegaram a um consenso sobre qual dessas duas estruturas do PO_4^{3-} é dominante. Alguns pesquisadores acreditam que cálculos teóricos recentes feitos com base em mecânica quântica sugerem que a estrutura da esquerda é a dominante. Outros pesquisadores afirmam que os comprimentos de ligação do íon oferecem mais indícios de que a estrutura da direita é a dominante. Essa divergência é um lembrete conveniente de que, em geral, várias estruturas de Lewis podem contribuir para a distribuição eletrônica real em um átomo ou molécula.

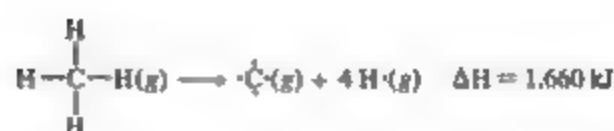
8.8 | FORÇA E COMPRIMENTO DE LIGAÇÕES COVALENTES

A estabilidade de uma molécula está relacionada à força de suas ligações covalentes. A força de uma ligação covalente entre dois átomos é determinada pela energia necessária para quebrar a ligação. Sendo assim, é mais fácil relacionar a força da ligação à variação de entalpia em reações nas quais as ligações são quebradas. (Seção 5.4) A **entalpia de ligação** é a variação de entalpia, ΔH, ou seja, quando uma ligação em particular em um mol de uma substância gasosa se quebra. Por exemplo, a entalpia de ligação para a ligação no Cl_2 é a variação de entalpia quando 1 mol de $Cl_2(g)$ se dissocia em átomos de cloro:

$$:\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:(g) \longrightarrow 2\,:\ddot{Cl}\cdot(g)$$

Usamos a letra D seguida pela ligação em questão para representar entalpias de ligação. Por exemplo, D(Cl—Cl) é a entalpia de ligação para a ligação Cl_2; e D(H—Br) é a entalpia de ligação para a ligação HBr.

É relativamente simples atribuir as entalpias de ligação à ligação em uma molécula diatômica, uma vez que, nesses casos, a entalpia de ligação é apenas a energia necessária para quebrar a molécula, que a converte nos átomos que a compõem. No entanto, muitas ligações importantes, a exemplo da ligação C—H, são encontradas apenas em moléculas poliatômicas. Para essas ligações, geralmente utilizamos *médias* de entalpias de ligação. Por exemplo, a variação de entalpia do processo seguinte, em que uma molécula de metano é decomposta em seus cinco átomos (processo chamado de *atomização*), pode ser utilizada para definir uma entalpia média de ligação para C—H:

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H(g) \longrightarrow \cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot(g) + 4\,H\cdot(g) \qquad \Delta H = 1.660 \text{ kJ}$$

Uma vez que existem quatro ligações equivalentes C—H no metano, a entalpia de atomização é igual à soma das entalpias de ligação das quatro ligações C—H. Portanto, a entalpia média da ligação C—H para o CH_4 é D(C—H) = (1.660/4)kJ/mol = 415 kJ/mol.

A entalpia de ligação para um determinado par de átomos, assim como o C—H, depende do resto da molécula que contém esse par de átomos. No entanto, o valor da entalpia de ligação não varia muito de uma molécula para outra, sustentando a ideia de que os pares de elétrons ligantes estão localizados entre os átomos. Se considerarmos as entalpias de ligação C—H em muitos compostos diferentes, verificaremos que a entalpia de ligação média é igual a 413 kJ/mol, valor que está próximo dos 415 kJ/mol que acabamos de calcular para o CH_4.

Reflita

Como você pode usar a entalpia de atomização do hidrocarboneto etano, $C_2H_6(g)$, e o valor D(C—H) = 413 kJ/mol para estimar o valor de D(C—C)?

A **TABELA 8.4** lista as entalpias médias das ligações para uma série de pares de átomos. *A entalpia de ligação é sempre uma quantidade positiva; energia é sempre necessária para quebrar ligações químicas. Por outro lado, energia é sempre liberada quando uma ligação é formada entre dois átomos no estado gasoso ou fragmentos moleculares. Quanto maior for a entalpia de ligação, mais forte será a ligação.* Além disso, uma molécula com ligações químicas fortes costuma ter menor tendência de sofrer transformações químicas do que uma com ligações fracas. Por exemplo, o N_2, que tem uma ligação tripla N≡N muito forte, é pouco reativo, ao passo que a hidrazina, N_2H_4, que tem uma ligação simples N—N, é altamente reativa.

Reflita

Baseado em entalpias de ligação, qual você acha que é mais reativo, oxigênio, O_2, ou água oxigenada, H_2O_2?

ENTALPIAS DE LIGAÇÃO E ENTALPIAS DE REAÇÃO

Podemos usar as entalpias médias de ligação para estimar as entalpias de reações em que ligações são quebradas e novas ligações são formadas. Esse procedimento permite estimar rapidamente se certa reação será endotérmica ($\Delta H > 0$) ou exotérmica ($\Delta H < 0$), mesmo se não soubermos o valor de ΔH_f° de todas as espécies envolvidas.

A estratégia para estimar as entalpias de reação é aplicar a lei de Hess diretamente. (Seção 5.6) Usamos o

Tabela 8.4 Entalpias médias de ligação (kJ/mol).

Ligações simples							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Ligações múltiplas							
C=C	614	N=N	418	O=O	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C≡O	1.072						

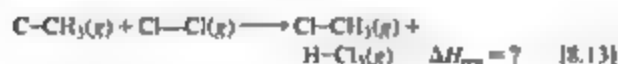
fato de que a quebra de ligações é sempre endotérmica e a formação de ligações é sempre exotérmica. Por isso, imaginamos que a reação ocorre em duas etapas:

1. Fornecemos energia suficiente para quebrar essas ligações presentes nos reagentes, mas não nos produtos. A entalpia do sistema aumenta na mesma quantidade que a soma das entalpias das ligações quebradas.
2. Formamos ligações nos produtos que não estavam presentes nos reagentes. Essa etapa resulta na liberação de energia, portanto a entalpia do sistema reduz em uma quantidade igual à soma das entalpias das ligações que se formam.

A entalpia da reação, ΔH_{reac}, é estimada a partir da soma das entalpias das ligações quebradas, menos a soma das entalpias das ligações formadas:

$$\Delta H_{reac} = \sum \text{(entalpias das ligações quebradas)} - \sum \text{(entalpias das ligações formadas)} \qquad [8.12]$$

Por exemplo, considere a reação em fase gasosa entre o metano, CH_4, e o cloro para produzir cloreto de metila, CH_3Cl, e cloreto de hidrogênio, HCl:

$$C{-}CH_3(g) + Cl{-}Cl(g) \longrightarrow Cl{-}CH_3(g) + H{-}Cl_3(g) \qquad \Delta H_{reac} = ? \qquad [8.13]$$

Nosso processo de duas etapas é descrito na **Figura 8.15**. Note que as seguintes ligações são quebradas e formadas:

Ligações quebradas: 1 mol de C–H, 1 mol de Cl–Cl

Ligações formadas: 1 mol de C–Cl, 1 mol de H–Cl

Primeiro fornecemos energia suficiente para quebrar as ligações C–H e Cl–Cl, elevando a entalpia do sistema ($\Delta H_1 > 0$ na Figura 8.15). Então, formamos as ligações C–Cl e H–Cl, fato que libera energia e ocasiona a diminuição da entalpia do sistema ($\Delta H_2 < 0$). Em seguida, usamos a Equação 8.12 e os dados da Tabela 8.4 para estimar a entalpia da reação:

$$\begin{aligned}\Delta H_{reac} &= [D(C{-}H) + D(Cl{-}Cl)] - [D(C{-}Cl) + D(H{-}Cl)] \\ &= (413\ kJ + 242\ kJ) - (328\ kJ + 431\ kJ) = -104 kJ\end{aligned}$$

A reação é exotérmica porque as ligações nos produtos (especialmente a ligação H–Cl) são mais fortes que as ligações nos reagentes (especialmente a ligação Cl–Cl).

Geralmente, utilizamos as entalpias de ligação para estimar o ΔH_{reac} apenas se não tivermos à disposição os valores de $\Delta H_f°$ necessários. Para a reação anterior, não

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Esta reação é exotérmica ou endotérmica?

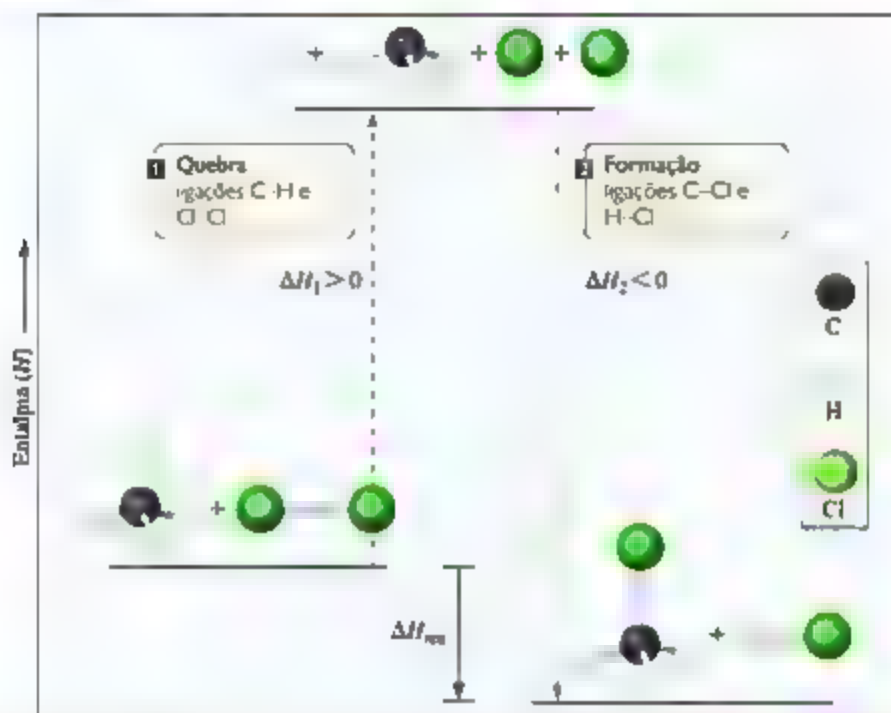



Figura 8.15 Recorrendo às entalpias de ligação para calcular o ΔH_{rxn}. As entalpias médias de ligação são utilizadas para estimar o ΔH_{rxn} da reação entre o metano e o cloro, formando cloreto de metila e cloreto de hidrogênio.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 8.12

Uso de entalpias médias de ligação

Utilizando os dados da Tabela 8.4, estime o ΔH da seguinte reação de combustão:

$$2\,\mathrm{H{-}CH_2{-}CH_2{-}H}(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,\mathrm{O{=}C{=}O}(g) + 6\,\mathrm{H{-}O{-}H}(g)$$

SOLUÇÃO

Analise Devemos estimar a variação de entalpia de uma reação química, usando entalpias médias das ligações quebradas e formadas.

Planeje Nos reagentes, devemos quebrar doze ligações C–H e duas ligações C–C nas duas moléculas de C_2H_6, e sete ligações O═O nas sete moléculas de O_2. Nos produtos, formamos oito ligações C═O (duas em cada CO_2) e 12 ligações O–H (duas em cada H_2O).

Resolva Com base na Equação 8.12 e na Tabela 8.4, temos:

$$\begin{aligned}\Delta H &= [12D(\mathrm{C{-}H}) + 2D(\mathrm{C{-}C}) + 7D(\mathrm{O{=}O})] - [8D(\mathrm{C{=}O}) + (2D)(\mathrm{O{-}H})] \\ &= [12(413\text{ kJ}) + 2(348\text{ kJ}) + 7(495\text{ kJ})] - [8(799\text{ kJ}) + 12(463\text{ kJ})] \\ &= 9.117\text{ kJ} - 11.948\text{ kJ} \\ &= -2.831\text{ kJ}\end{aligned}$$

Confira Essa estimativa pode ser comparada com o valor de −2.856 kJ, calculado a partir de dados termoquímicos mais precisos: os dados coincidem.

Para praticar: exercício 1

Com base na Tabela 8.4, estime o ΔH da "reação de quebra da água": $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$. **(a)** 242 kJ, **(b)** 417 kJ, **(c)** 5 kJ, **(d)** −5 kJ, **(e)** −468 kJ.

Para praticar: exercício 2

Com base na Tabela 8.4, estime o ΔH da reação

$$\mathrm{H{-}NH{-}NH{-}H}(g) \longrightarrow \mathrm{N{\equiv}N}(g) + 2\,\mathrm{H{-}H}(g)$$

podemos calcular o ΔH_{rxn} a partir de valores de ΔH_f° e da lei de Hess, porque o ΔH_f° para o $CH_3Cl(g)$ não é dado no Apêndice C. Se obtivermos o valor de ΔH_f° para o $CH_3Cl(g)$ de outra fonte e usarmos a Equação 5.31,

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$$

obteremos $\Delta H_{rxn} = -99{,}8$ kJ para a reação expressa na Equação 8.13. Assim, a utilização de entalpias médias de ligação fornece uma estimativa razoavelmente precisa da variação real da entalpia de reação.

Assim, é importante lembrar que as entalpias de ligação são obtidas ao considerar moléculas *gasosas* e que, na maioria das vezes, são valores *médios*. No entanto, entalpias médias de ligação são úteis para uma estimativa rápida das entalpias de reação, em especial das entalpias de reações em fase gasosa.

ENTALPIA DE LIGAÇÃO E COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO

Podemos definir uma entalpia média de ligação, assim como também podemos definir um comprimento médio de ligação para uma série de ligações comuns (**Tabela 8.5**). Particularmente interessante é a relação entre a entalpia de ligação, o comprimento de ligação e o número de ligações entre os átomos. Por exemplo, com base nas Tabelas 8.4 e 8.5, é possível comparar os comprimentos de ligação e as entalpias de ligações carbono–carbono simples, dupla e tripla:

Tabela 8.5 Comprimentos médios de ligação de algumas ligações simples, dupla e tripla.

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ligação	Comprimento de ligação (Å)
C—C	1,54	N—N	1,47
C=C	1,34	N=N	1,24
C≡C	1,20	N≡N	1,10
C—N	1,43	N—O	1,36
C=N	1,38	N=O	1,22
C≡N	1,16		
		O—O	1,48
C—O	1,43	O=O	1,21
C=O	1,23		
C≡O	1,13		

QUÍMICA APLICADA — EXPLOSIVOS E ALFRED NOBEL

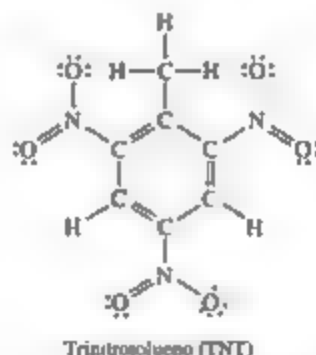
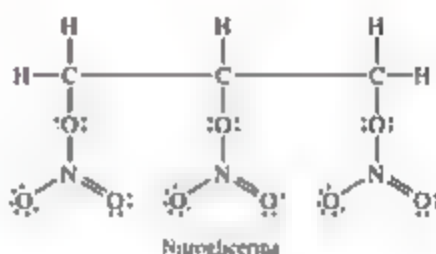
Enormes quantidades de energia podem ser armazenadas nas ligações químicas. A representação mais explícita desse fato pode ser vista em certas substâncias moleculares utilizadas na forma de explosivos. Nossa discussão das entalpias de ligação permite examinar de maneira detalhada algumas propriedades dessas substâncias explosivas.

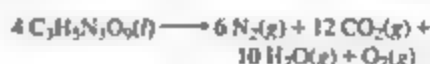
Uma substância explosiva útil deve (1) decompor-se de modo exotérmico; (2) ter produtos gasosos, de modo que uma pressão enorme de gás acompanhe a decomposição; (3) sua decomposição deve ocorrer muito rapidamente; (4) deve ser estável o suficiente para que possa ser detonada com previsibilidade. A combinação dos três primeiros efeitos conduz à formação violenta de calor e gases.

Para obter a reação mais exotérmica possível, um explosivo deve ter ligações químicas fracas e decompor-se em moléculas com ligações muito fortes. A Tabela 8.4 mostra que as ligações N≡N, C≡O e C=O estão entre as mais fortes. Assim, não surpreende o fato de que os explosivos costumam ser fabricados para ter como produto os gases $N_2(g)$, $CO(g)$ e $CO_2(g)$. Vapor d'água também é quase sempre produzido.

Muitos explosivos comuns são moléculas orgânicas que contêm os grupos nitro (NO_2) ou nitrato (NO_3), ligados a um esqueleto de carbono. As estruturas de Lewis de dois dos explosivos mais familiares, a nitroglicerina e o trinitrotolueno (TNT), são apresentadas aqui (as estruturas de ressonância não são mostradas para facilitar a leitura). O TNT contém o anel de seis membros característico do benzeno.

Nitroglicerina

Trinitrotolueno (TNT)

A nitroglicerina é um líquido amarelo claro, oleoso, altamente *sensível ao choque*: uma simples agitação pode provocar a decomposição explosiva do líquido, convertendo-o em gases de nitrogênio, dióxido de carbono, água e oxigênio:

$$4\, C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\, N_2(g) + 12\, CO_2(g) + 10\, H_2O(g) + O_2(g)$$

As altas entalpias de ligação do N_2 (941 kJ/mol), do CO_2 (2 × 799 kJ/mol) e do H_2O (2 × 463 kJ/mol) fazem com que essa reação seja extremamente exotérmica. A nitroglicerina é um explosivo excepcionalmente instável, porque está em um *equilíbrio explosivo* quase perfeito: exceto pela pequena quantidade de $O_2(g)$ produzida, os únicos produtos são N_2, CO_2 e H_2O. Observe também que, ao contrário das reações de combustão ∞∞ (Seção 3.2), as explosões são totalmente autônomas. Nenhum outro reagente, como $O_2(g)$, é necessário para a decomposição explosiva.

Por causa da instabilidade da nitroglicerina, é difícil usá-la como um explosivo controlável. O inventor sueco Alfred Nobel (**Figura 8.16**) descobriu que misturar nitroglicerina com um material sólido absorvente, como terra de diatomáceas ou celulose, produz um explosivo sólido (*dinamite*) muito mais seguro que a nitroglicerina líquida.

Exercícios relacionados: 8.98, 8.99

Figura 8.16 Alfred Nobel (1833–1896), sueco, inventor da dinamite. A descoberta feita por Nobel de que a nitroglicerina poderia ser estabilizada mediante sua absorção pela celulose foi considerada por muitos um acaso. No entanto, essa descoberta tornou Nobel um homem rico. Embora tenha inventado o mais poderoso explosivo militar criado até então, foi um grande incentivador dos movimentos internacionais pela paz. Em testamento, determinou que sua fortuna fosse usada para distribuir prêmios que laureassem aqueles que "confeririam maior benefício à humanidade", incluindo a promoção da paz e da "fraternidade entre as nações". Além disso, o Prêmio Nobel, que leva seu sobrenome, é provavelmente o prêmio mais cobiçado por cientistas, escritores ou defensores da paz.

C—C	C═C	C≡C
1,54 Å	1,34 Å	1,20 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

À medida que o número de ligações entre os átomos de carbono aumenta, o comprimento de ligação diminui e a entalpia de ligação aumenta. Isto é, os átomos de carbono ficam mais próximos e mais ligados entre si. Em geral, à medida que *o número de ligações entre dois átomos aumenta, as ligações ficam mais curtas e mais fortes*. Essa tendência é ilustrada na **Figura 8.17** para ligações N—N simples, dupla e tripla.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Determine a entalpia da ligação N–N para uma ligação N–N cujas formas de ressonância recebem contribuições iguais de ligações N–N simples e dupla.

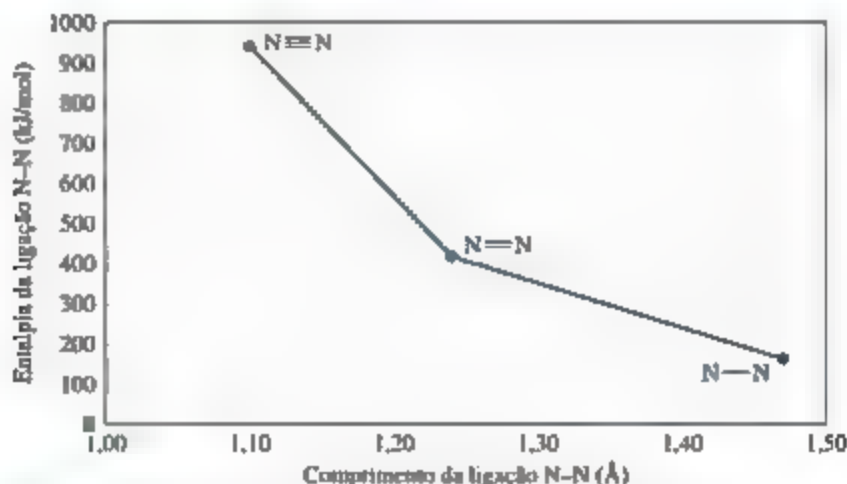



Figura 8.17 Força da ligação *versus* comprimento da ligação para ligações N–N.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O fosgênio, uma substância utilizada como arma de combate durante a Primeira Guerra Mundial, é assim chamado porque foi preparado pela primeira vez ao submeter uma mistura dos gases monóxido de carbono e cloro à ação da luz solar. Seu nome vem das palavras gregas *phos* (luz) e *genes* (nascido de). O fosgênio tem a seguinte composição elementar: 12,14% de C, 16,17% de S e 71,69% de Cl, em massa. Sua massa molar é 98,9 g/mol. **(a)** Determine a fórmula molecular desse composto. **(b)** Represente três estruturas de Lewis para a molécula, que satisfaçam à regra do octeto para cada átomo. (Os átomos de Cl e S se ligam ao átomo de C.) **(c)** Utilizando cargas formais, determine qual estrutura de Lewis é a dominante. **(d)** Com base em entalpias médias de ligação, estime o ΔH para a formação do fosgênio gasoso a partir do $CO(g)$ e do $Cl_2(g)$.

SOLUÇÃO

(a) A fórmula empírica do fosgênio pode ser determinada a partir da sua composição elementar. (Seção 3.5) Considerando 100 g do composto e calculando o número de mols de C, O e Cl nessa amostra, temos:

$$(12{,}14 \text{ g de C})\left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12{,}01 \text{ g de C}}\right) = 1{,}011 \text{ mol de C}$$

$$(16{,}17 \text{ g de O})\left(\frac{1 \text{ mol de O}}{16{,}00 \text{ g de O}}\right) = 1{,}011 \text{ mol de O}$$

$$(71{,}69 \text{ g de Cl})\left(\frac{1 \text{ mol de Cl}}{35{,}45 \text{ g de Cl}}\right) = 2{,}022 \text{ mol de Cl}$$

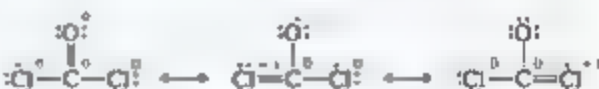
A razão entre o número de mols de cada elemento (obtida pela divisão de cada número de mols pela quantidade menor) indica que existe um C e um O para cada dois Cl na fórmula empírica, $COCl_2$.

A massa molar da fórmula empírica é $12{,}01 + 16{,}00 + 2(35{,}45) = 98{,}91$ g/mol, igual à massa molar da molécula. Assim, $COCl_2$ é a fórmula molecular.

(b) O carbono tem quatro elétrons de valência, o oxigênio tem seis e o cloro, sete: $4 + 6 + 2(7) = 24$ elétrons para as estruturas de Lewis. Representar uma estrutura de Lewis com todas as ligações simples não deixa o átomo de carbono central com um octeto. Utilizando ligações múltiplas, três estruturas satisfazem a regra do octeto:

:Cl—C(=O)—Cl: ⟷ Cl=C(—O:)—Cl: ⟷ :Cl—C(—O:)=Cl

(c) O cálculo das cargas formais em cada átomo resulta em:

:Cl—C(=O)—Cl: ⟷ Cl=C(—O:)—Cl: ⟷ :Cl—C(—O:)=Cl

Espera-se que a primeira estrutura seja a dominante, porque ela tem as menores cargas formais em cada átomo. De fato, a molécula é geralmente representada somente por essa estrutura de Lewis.

(d) Escrevendo a equação química com base nas estruturas de Lewis das moléculas, temos:

:C≡O: + :Cl—Cl: ⟶ :Cl—C(=O)—Cl:

Dessa forma, a reação envolve a quebra de uma ligação C≡O e de uma ligação Cl—Cl, além da formação de uma ligação C=O e de duas ligações C—Cl. Usando as entalpias de ligação da Tabela 8.4, temos:

$$\Delta H = [D(C{\equiv}O) + D(Cl-Cl)] - [D(C{=}O) + 2D(C-Cl)]$$
$$= [1\,072 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}] - [799 \text{ kJ} + 2(328 \text{ kJ})] = -141 \text{ kJ}$$

Observe que a reação é *exotérmica*. No entanto, é necessária energia da luz solar ou de outra fonte para que a reação comece, assim como a reação de combustão entre $H_2(g)$ e $O_2(g)$ que forma $H_2O(g)$ (Figura 5.14).

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

LIGAÇÕES QUÍMICAS, SÍMBOLOS DE LEWIS E A REGRA DO OCTETO (INTRODUÇÃO E SEÇÃO 8.1) Neste capítulo, discutimos as interações que levam à formação de **ligações químicas**. Classificamos essas ligações em três grandes grupos: **ligações iônicas**, que resultam de forças eletrostáticas existentes entre íons de cargas opostas; **ligações covalentes**, que resultam do compartilhamento de elétrons por dois átomos; e **ligações metálicas**, que resultam de um compartilhamento deslocalizado de elétrons em metais. A formação de ligações envolve interações entre elétrons das camadas mais externas dos átomos, chamados de elétrons de valência. Os elétrons de valência de um átomo podem ser representados por símbolos com pontos, denominados **símbolos de Lewis**. As tendências dos átomos de ganhar, perder ou compartilhar seus elétrons de valência, muitas vezes, seguem a **regra do octeto**, que determina que os átomos em moléculas ou íons (geralmente) tenham oito elétrons de valência.

LIGAÇÃO IÔNICA (SEÇÃO 8.2) Ligação iônica resulta da transferência de elétrons de um átomo para outro, levando à formação de uma rede tridimensional de partículas carregadas. As estabilidades de substâncias iônicas resultam de fortes atrações eletrostáticas entre um íon e os íons de carga oposta ao seu redor.

A magnitude dessas interações é medida pela **energia reticular**, isto é, a energia necessária para separar um retículo cristalino iônico formando íons em estado gasoso. A energia reticular aumenta conforme o aumento da carga nos íons e a diminuição da distância entre eles. O **ciclo de Born–Haber** é um ciclo termoquímico útil em que utilizamos a lei de Hess para calcular a energia reticular como a soma das diversas etapas de formação de um composto iônico.

LIGAÇÃO COVALENTE (SEÇÃO 8.3) Uma ligação covalente resulta do compartilhamento de elétrons de valência entre os átomos. Podemos representar a distribuição eletrônica em moléculas por meio de **estruturas de Lewis**, que indicam quantos elétrons de valência estão envolvidos na formação de ligações e quantos permanecem como **pares de elétrons não ligantes** (ou **pares isolados**). A regra do octeto ajuda a determinar quantas ligações serão formadas entre dois átomos. O compartilhamento de um par de elétrons produz uma **ligação simples**; o compartilhamento de dois ou três pares de elétrons entre dois átomos produz **ligações duplas** ou **triplas**, respectivamente. Ligações duplas e triplas são exemplos de ligações múltiplas entre átomos. O comprimento da ligação diminui à medida que o número de ligações aumenta.

POLARIDADE DA LIGAÇÃO E ELETRONEGATIVIDADE (SEÇÃO 8.4) Em ligações covalentes, os elétrons podem não ser compartilhados igualmente entre dois átomos. A **polaridade da ligação** ajuda a descrever esse compartilhamento desigual de elétrons em uma ligação. Em uma **ligação covalente apolar**, os elétrons na ligação serão compartilhados igualmente entre os dois átomos; já em uma **ligação covalente polar**, um dos átomos atrai mais os elétrons do que o outro.

Eletronegatividade é uma medida numérica da capacidade que um átomo tem de competir com outros átomos pelos elétrons compartilhados. O flúor é o elemento mais eletronegativo, isso significa que ele tem maior capacidade de atrair elétrons de outros átomos. Valores de eletronegatividade variam de 0,7 para o Cs a 4,0 para o F. A eletronegatividade geralmente aumenta da esquerda para a direita em um período, e diminui quando descemos em uma coluna da tabela periódica. A diferença entre as eletronegatividades de átomos ligados pode ser utilizada para determinar a polaridade de uma ligação. Quanto maior a diferença de eletronegatividade, mais polar será a ligação.

Uma **molécula polar** é aquela cujos centros de carga positiva e negativa não coincidem. Assim, uma molécula polar tem um lado positivo e um lado negativo. Essa separação de cargas produz um **dipolo**, cuja magnitude é determinada pelo **momento de dipolo**, medido em debyes (D). Os momentos de dipolo aumentam com o aumento da magnitude das cargas separadas e o aumento da distância de separação. Qualquer molécula diatômica X–Y em que X e Y têm diferentes eletronegatividades é uma molécula polar.

A maioria das interações de ligação encontra-se entre dois extremos: as ligações covalentes e as iônicas. Enquanto costuma ser verdade que a ligação entre um metal e um não metal é predominantemente iônica, exceções a essa regra não são incomuns quando a diferença de eletronegatividade dos átomos é relativamente pequena, ou quando o estado de oxidação do metal torna-se suficientemente grande.

REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE LEWIS E ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA (SEÇÕES 8.5 E 8.6) Se sabemos quais átomos estão ligados uns aos outros, podemos representar estruturas de Lewis para moléculas e íons mediante um procedimento simples. Feito isso, é possível determinar a **carga formal** de cada átomo em uma estrutura de Lewis, que representa a carga que o átomo teria se todos os átomos tivessem a mesma eletronegatividade. Em geral, a estrutura de Lewis dominante terá baixas cargas formais com as cargas formais negativas localizadas nos átomos mais eletronegativos.

Por vezes, não é adequado representar certa molécula (ou íon) com uma única estrutura de Lewis dominante. Nesses casos, descrevemos a molécula, utilizando duas ou mais **estruturas de ressonância**. A molécula é visualizada como um híbrido dessas múltiplas estruturas de ressonância, que por sua vez são importantes para descrever a ligação em moléculas como a do ozônio, O_3, e na molécula orgânica do benzeno, C_6H_6.

EXCEÇÕES À REGRA DO OCTETO (SEÇÃO 8.7) A regra do octeto não é obedecida em todos os casos. Exceções ocorrem quando (a) uma molécula tem número ímpar de elétrons; (b) não é possível completar um octeto em torno de um átomo sem forçar uma distribuição desfavorável de elétrons; ou (c) um átomo grande está circundado por um número suficientemente grande de pequenos átomos eletronegativos, de modo que ele fica com mais de um octeto de elétrons. Estruturas de Lewis com mais de um octeto de elétrons são observadas quando temos átomos do terceiro período e em diante da tabela periódica.

FORÇA E COMPRIMENTO DE LIGAÇÕES COVALENTES (SEÇÃO 8.8) A força de uma ligação covalente é medida por sua **entalpia de ligação**, ou seja, a variação de entalpia molar resultante da quebra de uma ligação. Entalpias médias de ligação podem ser determinadas para um grande número de ligações covalentes. As forças das ligações covalentes aumentam com o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos. Podemos usar as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia de reações químicas em que ligações são quebradas e novas ligações são formadas. O comprimento médio da ligação entre dois átomos diminui à medida que o número de ligações entre os átomos aumenta, o que está de acordo com o fato de a ligação ficar mais forte à medida que o número de ligações aumenta.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE

- Escrever símbolos de Lewis para átomos e íons (Seção 8.1).
- Definir a energia reticular e organizar compostos em ordem crescente de energia reticular, com base nas cargas e nos tamanhos dos íons envolvidos (Seção 8.2).

- Utilizar configurações eletrônicas atômicas e a regra do octeto para representar estruturas de Lewis para moléculas (Seção 8.3).
- Utilizar diferenças de eletronegatividade para identificar ligações covalentes apolares, covalentes polares e iônicas (Seção 8.4).
- Calcular a separação de carga em moléculas diatômicas com base no momento de dipolo medido experimentalmente e no comprimento da ligação (Seção 8.4).
- Calcular cargas formais a partir de estruturas de Lewis e utilizá-las para identificar a estrutura de Lewis dominante de uma molécula ou íon (Seção 8.5).
- Reconhecer moléculas em que estruturas de ressonância são necessárias para descrever a ligação e representar as estruturas de ressonância dominantes (Seção 8.6).
- Reconhecer exceções à regra do octeto e representar estruturas de Lewis precisas, mesmo quando a regra do octeto não é obedecida (Seção 8.7).
- Determinar a relação entre o tipo de ligação (simples, dupla ou tripla), força de ligação (ou entalpia) e comprimento de ligação (Seção 8.8).
- Utilizar entalpias de ligação para calcular as variações de entalpia de reações que envolvem reagentes e produtos em fase gasosa (Seção 8.8).

EQUAÇÕES-CHAVE

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [8.4]$$

Energia potencial de duas cargas interagindo

$$\mu = Qr \quad [8.10]$$

Momento de dipolo de duas cargas de igual magnitude, mas de sinais opostos, separadas por uma distância r

$$\text{Carga formal} = \text{elétrons de valência} - \frac{1}{2}(\text{elétrons ligantes}) - \text{elétrons não ligantes} \quad [8.11]$$

Definição de carga formal

$$\Delta H_{rxn} = \sum(\text{entalpias das ligações quebradas}) - \sum(\text{entalpias das ligações formadas}) \quad [8.12]$$

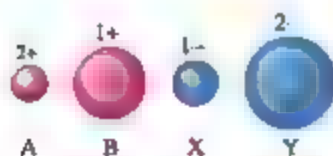
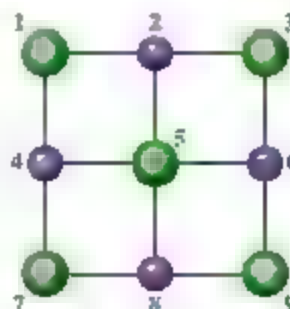
Variação de entalpia em função das entalpias de ligação de reações que envolvem moléculas em fase gasosa

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

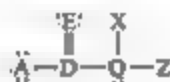
VISUALIZANDO CONCEITOS

8.1 Para cada um dos seguintes símbolos Lewis, indique o grupo na tabela periódica a que o elemento X pertence: [Seção 8.1]

(a) ·Ẋ· (com pontos acima e abaixo) (b) ·X· (c) :Ẋ· (com ponto abaixo)

8.2 Na ilustração a seguir, há quatro íons — A, B, X, Y — com seus raios iônicos relativos. Os íons mostrados em vermelho têm cargas positivas: carga 2+ para A e 1+ para B. Os íons mostrados em azul têm cargas negativas: carga 1− para X e 2− para Y. (a) Quais combinações desses íons produzem compostos iônicos em que há uma razão 1:1 de cátions e ânions? (b) Entre as combinações do item (a), qual leva ao composto iônico com a maior energia reticular? [Seção 8.2]

8.3 Uma parte de uma "placa" bidimensional de NaCl(*s*) é mostrada a seguir (ver Figura 8.3), em que os íons são numerados. (a) Quais bolas coloridas representam os íons de sódio? (b) Quais bolas coloridas representam os íons cloreto? (c) Considerando o íon 5, quantas interações eletrostáticas atrativas são mostradas para ele? (d) Considerando o íon 5, quantas interações repulsivas são mostradas por ele? (e) A soma das interações atrativas do item (c) é maior ou menor que a soma das interações repulsivas do item (d)? (f) Se esse padrão de íons fosse estendido indefinidamente em duas dimensões, a energia reticular seria positiva ou negativa? [Seção 8.2]

8.4 O diagrama de orbital a seguir mostra os elétrons de valência de um íon 2+ de um elemento. **(a)** Qual é o elemento? **(b)** Qual é a configuração eletrônica de um átomo desse elemento? [Seção 8.2]

8.5 Na estrutura de Lewis mostrada a seguir, A, D, E, Q, X e Z representam elementos dos dois primeiros períodos da tabela periódica. Identifique os seis elementos que fazem com que as cargas formais de todos os átomos sejam iguais a zero. [Seção 8.3]

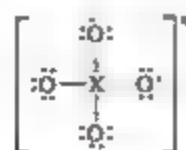
```
     :E:  X
      ‖   |
:Ä — D — Q — Z
```

8.6 Estruturas de Lewis incompletas para a molécula de ácido nitroso, HNO_2, e para o íon nitrito, NO_2^-, são mostradas aqui. **(a)** Complete cada estrutura de Lewis adicionando pares de elétrons se necessário. **(b)** A carga formal em N é igual ou diferente nessas duas espécies? **(c)** Você acha que o HNO_2 ou o NO_2^- exibe ressonância? **(d)** Você acredita que a ligação N=O no HNO_2 é mais longa, mais curta ou tem comprimento igual aos das ligações N–O no NO_2^-? [Seções 8.5 e 8.6]

H–O–N=O   O–N=O

8.7 A seguinte estrutura de Lewis parcial representa uma molécula de um hidrocarboneto. Na estrutura de Lewis completa, todos os átomos de carbono satisfazem a regra do octeto e não há pares de elétrons não compartilhados na molécula. As ligações carbono–carbono são classificadas como 1, 2 e 3. **(a)** Quantos átomos de hidrogênio existem na molécula? **(b)** Disponha as ligações carbono–carbono em ordem crescente de comprimento de ligação. **(c)** Disponha as ligações carbono–carbono em ordem crescente de entalpia de ligação. [Seções 8.3 e 8.8]

C═C—C≡C

8.8 Considere a estrutura de Lewis do oxiânion poliatômico mostrado a seguir, em que X é um elemento do terceiro período (Na ao Ar). Ao alterar a carga total, *n*, de 1− para 2− para 3−, obtemos três íons poliatômicos diferentes. Para cada um desses íons **(a)** identifique o átomo central, X; **(b)** determine a carga formal do átomo central, X; **(c)** represente uma estrutura de Lewis que faça com que a carga formal no átomo central seja igual a zero. [Seções 8.5, 8.6 e 8.7]

```
[      :Ö:      ]n
       |
[ :Ö — X    Ö:  ]
       |
[      :Ö:      ]
```

SÍMBOLOS DE LEWIS (SEÇÃO 8.1)

8.9 **(a)** Verdadeiro ou falso: o número de elétrons de valência de um elemento é igual ao seu número atômico. **(b)** Quantos elétrons de valência tem um átomo de nitrogênio? **(c)** Um átomo tem a configuração eletrônica $1s^22s^22p^63s^23p^2$. Quantos elétrons de valência tem esse átomo?

8.10 **(a)** Verdadeiro ou falso: o átomo de hidrogênio é mais estável quando tem um octeto de elétrons. **(b)** Quantos elétrons um átomo de enxofre deve ganhar para ficar com um octeto em sua camada de valência? **(c)** Se um átomo tem a configuração eletrônica $1s^22s^22p^3$, quantos elétrons deve ganhar para ficar com um octeto?

8.11 Considere o elemento silício, Si. **(a)** Escreva a configuração eletrônica dele. **(b)** Quantos elétrons de valência tem um átomo de silício? **(c)** Quais subcamadas recebem os elétrons de valência?

8.12 **(a)** Escreva a configuração eletrônica do elemento titânio, Ti. Quantos elétrons de valência esse átomo tem? **(b)** O háfnio, Hf, também está no grupo 4B. Escreva a configuração eletrônica do Hf. **(c)** O Ti e o Hf se comportam como se tivessem um número igual de elétrons de valência. Quais subcamadas na configuração eletrônica do Hf se comportam como orbitais de valência? Quais se comportam como orbitais centrais?

8.13 Escreva o símbolo de Lewis para átomos de cada um dos seguintes elementos: **(a)** Al, **(b)** Br, **(c)** Ar, **(d)** Sr.

8.14 Qual é o símbolo de Lewis para cada um dos seguintes átomos ou íons? **(a)** K, **(b)** As **(c)**, Sn^{2+}, **(d)** N^{3-}.

LIGAÇÃO IÔNICA (SEÇÃO 8.2)

8.15 **(a)** Usando símbolos de Lewis, faça um diagrama da reação entre átomos de magnésio e de oxigênio para produzir a substância iônica MgO. **(b)** Quantos elétrons são transferidos? **(c)** Que átomo perde elétrons na reação?

8.16 **(a)** Utilize símbolos de Lewis para representar a reação que ocorre entre os átomos de Ca e F. **(b)** Qual é a fórmula química do produto mais provável? **(c)** Quantos elétrons são transferidos? **(d)** Que átomo perde elétrons na reação?

8.17 Determine a fórmula química do composto iônico formado entre os seguintes pares de elementos: (a) Al e F, (b) K e S, (c) Y e O, (d) Mg e N

8.18 Que composto iônico espera-se que seja formado como resultado da combinação dos seguintes pares de elementos? (a) bário e flúor, (b) césio e cloro, (c) lítio e nitrogênio, (d) alumínio e oxigênio.

8.19 Escreva a configuração eletrônica de cada um dos seguintes íons e determine quais têm configurações de gás nobre: (a) Sr^{2+}, (b) Ti^{2+}, (c) Se^{2-}, (d) Ni^{2+}, (e) Br^{-}, (f) Mn^{3+}.

8.20 Escreva as configurações eletrônicas dos seguintes íons e determine quais têm configurações de gás nobre: (a) Cd^{2+}, (b) P^{3-}, (c) Zr^{4+}, (d). Ru^{3+}, (e) As^{3-}, (f) Ag^{+}.

8.21 (a) A energia reticular costuma ser endotérmica ou exotérmica? (b) Escreva a equação química que representa o processo de energia reticular para o NaCl (c) Você acredita que sais como o NaCl, com íons carregados isolados, têm energias reticulares maiores ou menores em comparação a sais como o CaO, que são compostos por íons duplamente carregados?

8.22 O NaCl e o KF têm a mesma estrutura cristalina. A única diferença entre os dois é a distância que separa cátions e ânions. (a) As energias reticulares do NaCl e do KF são fornecidas na Tabela 8.2. Com base nas energias reticulares, você acha que qual distância é a mais longa: Na—Cl ou K—F? (b) Use o raio iônico dado na Figura 7.8 para estimar as distâncias Na—Cl e K—F

8.23 As substâncias iônicas NaF, CaO e SCN são isoeletrônicas (elas têm o mesmo número de elétrons). Examine as energias reticulares dessas substâncias na Tabela 8.2. Faça um gráfico da energia reticular no eixo vertical *versus* a carga do cátion no eixo horizontal. (a) Qual é a inclinação da linha? (b) Faça um gráfico da energia reticular no eixo vertical *versus* o quadrado da carga do cátion no eixo horizontal. Qual é a inclinação desta linha? (c) Compare de que maneira ficam os pontos quando é traçada uma linha unindo-os nos gráficos (a) e (b). Que tendência é mais linear, a energia reticular *versus* a carga do cátion, ou a energia reticular *versus* a carga do cátion ao quadrado? (d) Determine a energia reticular do composto TiC se considerarmos que o carbono tem carga 4−.

8.24 (a) A energia reticular de um sólido iônico aumenta ou diminui (i) quando a carga dos íons aumenta, (ii) quando o tamanho dos íons aumenta? (b) Disponha as seguintes substâncias não listadas na Tabela 8.2 de acordo com as suas energias reticulares, listando-as em ordem crescente: MgS, KI, GaN, LiBr.

8.25 Considere os compostos iônicos KF, NaCl, NaBr, e LiCl. (a) Utilize raios iônicos (Figura 7.8) para estimar a distância cátion–ânion para cada composto. (b) Com base na sua resposta para o item (a), disponha esses mesmos quatro compostos em ordem decrescente de energia reticular. (c) Confira suas previsões do item (b) com os valores experimentais da energia reticular dispostos na Tabela 8.2. As previsões para os raios iônicos estão corretas?

8.26 Qual das seguintes tendências em energia reticular ocorre em razão de diferenças de raios iônicos? (a) NaCl > RbBr > CsBr, (b) BaO > KF, (c) SrO > $SrCl_2$.

8.27 É necessário fornecer energia tanto para remover dois elétrons do Ca para formar o Ca^{2+} quanto para que dois elétrons sejam adicionados ao O para formar O^{2-} No entanto, o CaO é estável em relação aos elementos livres. Qual das afirmações seguintes é a melhor explicação para esse fenômeno? (a) A energia reticular do CaO é suficientemente grande para dominar esses processos. (b) O CaO é um composto covalente e esses processos são irrelevantes. (c) O CaO tem uma massa molar maior que o Ca e que o O. (d) A entalpia de formação do CaO é pequena. (e) O CaO é estável sob condições atmosféricas.

[illegible] Liste as etapas utilizadas na construção de um ciclo de Born–Haber para a formação do BaI_2 a partir de seus elementos. Qual das etapas você acredita que seja exotérmica?

[illegible] Utilize os dados do Apêndice C, da Figura 7.10 e da Figura 7.12 para calcular a energia reticular do RbCl.

8.30 (a) Com base nas energias reticulares do $MgCl_2$ e do $SrCl_2$ apresentadas na Tabela 8.2, que valores você espera encontrar para a energia reticular do $CaCl_2$? (b) Utilizando os dados do Apêndice C, da Figura 7.11, da Figura 7.13 e o valor da segunda energia de ionização do Ca, 1.145 kJ/mol, calcule a energia reticular do $CaCl_2$.

LIGAÇÃO COVALENTE, ELETRONEGATIVIDADE E POLARIDADE DA LIGAÇÃO (SEÇÕES 8.3 E 8.4)

8.31 (a) Determine se a ligação em cada composto é covalente ou não: (i) ferro, (ii) cloreto de sódio, (iii) água, (iv) oxigênio, (v) argônio. (b) Uma substância XY, formada com dois elementos diferentes, entra em ebulição a −33 °C. É provável que essa substância XY seja covalente ou iônica?

[illegible] Quais desses elementos não formam ligações covalentes? S, H, K, Ar, Si.

8.33 Usando símbolos de Lewis e estruturas de Lewis, faça um diagrama da formação do $SiCl_4$ a partir de átomos de Si e de Cl, mostrando os elétrons

da camada de valência. (a) Inicialmente, quantos elétrons de valência o Si tem? (b) Inicialmente, quantos elétrons de valência o Cl tem? (c) Quantos elétrons de valência há em torno do Si na molécula de $SiCl_4$? (d) Quantos elétrons de valência há em torno de cada Cl na molécula de $SiCl_4$? (e) Quantos pares de elétrons ligantes há na molécula de $SiCl_4$?

8.34 Use símbolos de Lewis e estruturas de Lewis para fazer um diagrama da formação de PF_3 a partir de átomos de P e F, mostrando os elétrons da camada de valência. (a) Inicialmente, quantos elétrons de valência o P tem? (b) Inicialmente, quantos elétrons de valência cada F tem? (c) Quantos elétrons de valência há ao redor do P na molécula de PF_3? (d) Quantos elétrons de valência há ao redor de cada F na molécula de PF_3? (e) Quantos pares de elétrons ligantes há na molécula de PF_3?

8.35 (a) Construa uma estrutura de Lewis para o O_2, em que cada átomo fica com um octeto de elétrons. (b) Quantos elétrons ligantes há nessa estrutura? (c) Você acredita que o comprimento da ligação O—O no O_2 é maior ou menor que a ligação O—O presente nos compostos com uma ligação simples O—O? Explique.

8.36 (a) Construa uma estrutura de Lewis para o peróxido de hidrogênio, H_2O_2, em que cada átomo fica com um octeto de elétrons. (b) Quantos elétrons ligantes há entre os dois átomos de oxigênio? (c) Você acha que o comprimento da ligação O—O no H_2O_2 é maior ou menor que o comprimento da ligação O—O no O_2? Explique.

8.37 Qual das seguintes afirmações sobre a eletronegatividade é falsa? (a) A eletronegatividade é a capacidade que um átomo em uma molécula tem de atrair densidade eletrônica para si. (b) Eletronegatividade tem o mesmo significado de afinidade eletrônica. (c) Os valores numéricos para a eletronegatividade não apresentam unidades. (d) O flúor é o elemento mais eletronegativo. (e) O césio é o elemento menos eletronegativo.

8.38 (a) Qual é a tendência de eletronegatividade quando vamos da esquerda para a direita em um período da tabela periódica? (b) De que maneira os valores da eletronegatividade costumam variar conforme descemos em uma coluna na tabela periódica? (c) Verdadeiro ou falso: os elementos mais facilmente ionizáveis são os mais eletronegativos.

8.39 Com base apenas na tabela periódica, selecione o átomo mais eletronegativo em cada um dos seguintes conjuntos: (a) Na, Mg, K, Ca; (b) P, S, As, Se; (c) Be, B, C, Si; (d) Zn, Ge, Ga, As.

8.40 Consultando apenas a tabela periódica, selecione (a) o elemento mais eletronegativo no grupo 6A; (b) o elemento menos eletronegativo no grupo Al, Si, P; (c) o elemento mais eletronegativo no grupo Ga, P, Cl, Na; (d) o elemento no grupo K, C, Zn, F mais propenso a formar um composto iônico com Ba.

8.41 Quais das seguintes ligações são polares? (a) B–F, (b) Cl—Cl, (c) Se—O, (d) H–I. Qual é o átomo mais eletronegativo em cada ligação polar?

8.42 Disponha as ligações em cada um dos seguintes conjuntos em ordem crescente de polaridade: (a) C—F, O—F, Be—F; (b) O—Cl, S—Br, C—P; (c) C—S, B—F, N—O.

8.43 (a) Com base na Tabela 8.3, calcule as cargas efetivas sobre os átomos de H e de Br, da molécula de HBr, em unidades de carga eletrônica, *e*. (b) Se você colocasse o HBr sob pressão muito alta, de modo que seu comprimento de ligação diminuísse significativamente, seu momento de dipolo aumentaria, diminuiria ou permaneceria igual se você assumisse que as cargas efetivas nos átomos não mudam?

8.44 A molécula de monobrometo de iodo, IBr, tem comprimento de ligação de 2,49 Å e momento de dipolo de 1,21 D. (a) Que átomo da molécula deverá ter uma carga negativa? (b) Calcule as cargas efetivas nos átomos de I e Br no IBr em *e*.

8.45 Nos seguintes pares de compostos binários, determine qual é a substância molecular e qual é a substância iônica. Use a convenção adequada (para substâncias iônicas ou moleculares) para atribuir um nome a cada composto: (a) SiF_4 e LaF_3, (b) $FeCl_2$ e $ReCl_6$, (c) $PbCl_4$ e $RbCl$.

8.46 Nos seguintes pares de compostos binários, determine qual é a substância molecular e qual é a substância iônica. Use a convenção adequada (para substâncias iônicas ou moleculares) para atribuir um nome a cada composto: (a) $TiCl_4$ e CaF_2, (b) ClF_3 e VF_3, (c) $SbCl_5$ e AlF_3.

ESTRUTURAS DE LEWIS. ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA (SEÇÕES 8.5 E 8.6)

8.47 Represente estruturas de Lewis para as seguintes substâncias: (a) SiH_4, (b) CO, (c) SF_2, (d) H_2SO_4 (o H está ligado ao O), (e) ClO_2^-, (f) NH_2OH.

8.48 Escreva estruturas de Lewis para as seguintes substâncias: (a) H_2CO (os dois átomos de H estão ligados ao C), (b) H_2O_2, (c) C_2F_6 (contém uma ligação C—C), (d) AsO_3^{3-}, (e) H_2SO_3 (o H está ligado ao O), (f) NH_2Cl.

8.49 Qual das seguintes afirmações a respeito da carga formal é verdadeira? (a) Carga formal é igual ao número de oxidação. (b) Para melhor representar

a estrutura de Lewis, você deve diminuir a carga formal. (c) A carga formal considera as diferentes eletronegatividades dos átomos em uma molécula. (d) A carga formal é mais útil para compostos iônicos. (e) A carga formal é utilizada para calcular o momento de dipolo de uma molécula diatômica.

8.50 (a) Represente a estrutura de Lewis dominante da molécula de trifluoreto de fósforo, PF_3. (b) Determine os números de oxidação dos átomos P e F. (c) Determine as cargas formais dos átomos de P e F.

8.51 Represente as estruturas de Lewis que obedecem à regra do octeto para cada um dos seguintes itens e atribua números de oxidação e cargas formais a cada átomo de: (a) OCS, (b) $SOCl_2$ (S é o átomo central), (c) BrO_3^-, (d) $HClO_2$ (o H está ligado ao O).

8.52 Para cada uma das seguintes moléculas ou íons de oxigênio e enxofre, escreva uma única estrutura de Lewis que obedece à regra do octeto, e calcule os números de oxidação e as cargas formais em todos os átomos de: (a) SO_2, (b) SO_3, (c) SO_3^{2-}. (d) Disponha essas moléculas/íons em ordem crescente de comprimento de ligação S—O.

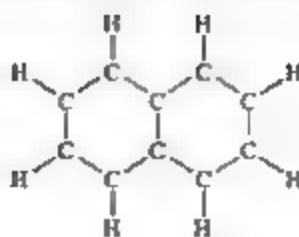
8.53 (a) Represente a(s) melhor(es) estrutura(s) de Lewis para o íon nitrito, NO_2^-. (b) Com que alótropo de oxigênio ela se torna isoeletrônica? (c) Quais você espera que sejam os comprimentos das ligações simples e duplas N—S no NO_2^-?

8.54 Considere o íon formato, HCO_2^-, que é o ânion formado quando o ácido fórmico perde um íon H^+. O H e os dois átomos de O estão ligados ao átomo central C. (a) Represente a(s) melhor(es) estrutura(s) de Lewis para esse íon. (b) São necessários estruturas de ressonância para descrever a estrutura? (c) Você acha que os comprimentos de ligação C—O no íon formato seriam maiores ou menores do que os no CO_2?

8.55 Ordene de modo crescente os comprimentos de ligação no CO, CO_2 e CO_3^{2-}.

8.56 Com base em estruturas de Lewis, ordene de modo crescente os comprimentos de ligação N—O no NO^+, NO_2^- e NO_3^-.

8.57 (a) Os comprimentos de ligação C—C no benzeno alternam menor-maior-menor-maior em torno do anel? Explique. (b) Os comprimentos de ligação C—C no benzeno são menores que as ligações simples C—C? (c) Os comprimentos de ligação C—C no benzeno são menores que em ligações duplas C=C?

[8.58] A naftalina é composta pelo naftaleno, $C_{10}H_8$, uma molécula formada por dois anéis de seis membros de carbono compartilhados em um dos lados, conforme a seguinte estrutura de Lewis incompleta:

(a) Represente todas as estruturas de ressonância do naftaleno. Quantas são? (b) Você acha que os comprimentos de ligação C—C na molécula são semelhantes aos das ligações simples C—C, aos das ligações duplas C=C, ou intermediários entre as ligações simples C—C e duplas C=C? (c) Nem todos os comprimentos de ligação C—C no naftaleno são equivalentes. Com base em suas estruturas de ressonância, quantas ligações C—C na molécula você acha que são menores que as outras?

EXCEÇÕES À REGRA DO OCTETO (SEÇÃO 8.7)

8.59 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa: (a) A regra do octeto é baseada no fato de que uma camada preenchida com todos os elétrons de valência *s* e *p* em uma camada fica com oito elétrons. (b) O Si no SiH_4 não segue a regra do octeto porque o hidrogênio está em um estado de oxidação incomum. (c) Os compostos de boro são exceções frequentes à regra do octeto, uma vez que eles têm muito poucos elétrons em torno do boro. (d) Os compostos em que o nitrogênio é o átomo central são exceções frequentes à regra do octeto, porque eles têm muitos elétrons em torno do nitrogênio.

8.60 Preencha os espaços em branco com os números apropriados tanto para os elétrons quanto para as ligações (considerando que ligações simples são contadas como sendo somente uma, ligações duplas como duas e ligações triplas como três).

(a) O flúor tem ____ elétrons de valência e faz ____ ligação(ões) em compostos.

(b) O oxigênio tem ____ elétrons de valência e faz ____ ligação(ões) em compostos.

(c) O nitrogênio tem ____ elétrons de valência e faz ____ ligação(ões) em compostos.

(d) O carbono tem ____ elétrons de valência e faz ____ ligação(ões) em compostos.

8.61 Represente as estruturas de Lewis dominantes para as seguintes moléculas/íons cloro–oxigênio: ClO, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-. Qual delas não obedece à regra do octeto?

8.62 Para os elementos do terceiro período da tabela periódica e abaixo dele, a regra do octeto, muitas vezes, não é obedecida. Um amigo seu diz que isso ocorre porque esses elementos mais pesados

são mais propensos a fazer ligações duplas ou triplas. Outro amigo seu diz que isso ocorre porque os elementos mais pesados são maiores e podem fazer ligações com mais de quatro átomos ao mesmo tempo. Qual de seus amigos está mais correto?

8.63 Represente as estruturas de Lewis de cada um dos seguintes íons ou moléculas. Identifique aqueles em que a regra do octeto não é obedecida, determine qual átomo em cada composto não obedece a regra do octeto; e determine, para esses átomos, quantos elétrons estão em torno dos seguintes átomos: (a) PH_3, (b) AlH_3, (c) N_3^-, (d) CH_2Cl_2, (e) SnF_6.

8.64 Represente as estruturas de Lewis de cada uma das seguintes moléculas ou íons. Identifique casos em que a regra do octeto não é obedecida; determine qual átomo em cada composto não obedece a regra do octeto; e determine quantos elétrons estão em torno dos seguintes átomos: (a) NO, (b) BF_3, (c) ICl_2^-, (d) $OPBr_3$ (P é o átomo central), (e) XeF_4.

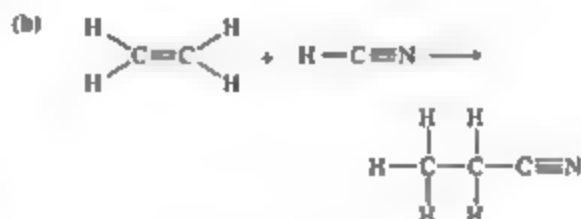
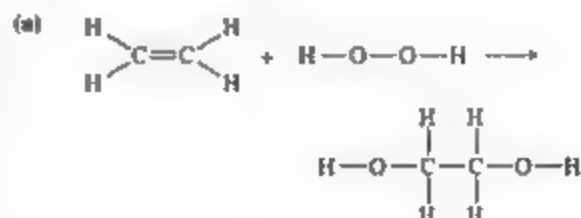
8.65 Na fase de vapor, o $BeCl_2$ é encontrado como uma molécula discreta. (a) Represente a estrutura de Lewis dessa molécula, utilizando apenas ligações simples. Essa estrutura de Lewis satisfaz à regra do octeto? (b) Quais outras estruturas de ressonância possíveis satisfazem à regra do octeto? (c) Com base nas cargas formais, que estrutura de Lewis é a dominante para o $BeCl_2$?

8.66 (a) Descreva a molécula de trióxido de xenônio, XeO_3, utilizando quatro estruturas de Lewis possíveis, com nenhuma, uma, duas ou três ligações duplas Xe—S. (b) Alguma dessas estruturas de ressonância satisfaz a regra do octeto para todos os átomos na molécula? (c) Alguma das quatro estruturas de Lewis tem múltiplas estruturas de ressonância? Em caso afirmativo, quantas estruturas de ressonância você encontra? (d) Qual das estruturas de Lewis em (a) produz as cargas formais mais favoráveis para a molécula?

8.67 Considere a seguinte afirmação: "Para algumas moléculas e íons, uma estrutura de Lewis que satisfaça a regra do octeto não leva às cargas formais mais baixas, e uma estrutura de Lewis que leva às cargas formais mais baixas não satisfaz a regra do octeto". Ilustre essa declaração usando o íon sulfito de hidrogênio, HSO_3^-, como exemplo (o átomo de H está ligado a um dos átomos de O).

8.68 Alguns químicos acreditam que satisfazer a regra do octeto deve ser o principal critério para a escolha da estrutura de Lewis dominante de uma molécula ou íon. Outros químicos acreditam que obter as melhores cargas formais deveria ser o principal critério. Considere o íon di-hidrogênio fosfato, $H_2PO_4^-$, em que os átomos de H são ligados aos átomos de S. (a) Qual é a estrutura de Lewis dominante caso satisfazer a regra do octeto seja o principal critério? (b) Qual é a estrutura de Lewis dominante caso obter as melhores cargas formais seja o principal critério?

ENTALPIAS DE LIGAÇÃO (SEÇÃO 8.8)

8.69 Com base na Tabela 8.4, estime o ΔH de cada uma das seguintes reações em fase gasosa (observe que os pares solitários nos átomos não são mostrados):

(a) $H_2C{=}CH_2$ + H—O—O—H ⟶ H—O—CH₂—CH₂—O—H

(b) $H_2C{=}CH_2$ + H—C≡N ⟶ H—CH₂—CH₂—C≡N

(c) 2 Cl—N(—Cl)—Cl ⟶ N≡N + 3 Cl—Cl

8.70 Com base na Tabela 8.4, estime o ΔH de cada uma das seguintes reações em fase gasosa:

(a) Br—C(Br)(Br)—H + Cl—Cl ⟶ Br—C(Br)(Br)—Cl + H—Cl

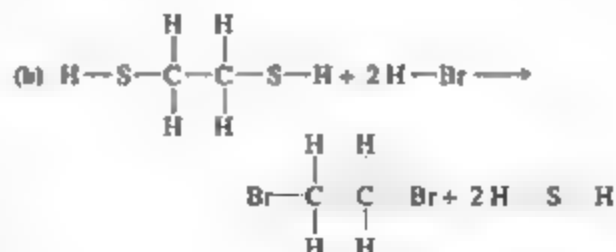
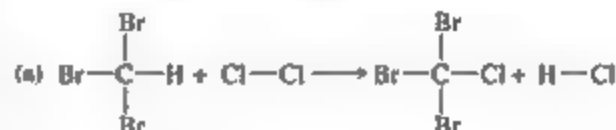
(b) H—S—CH₂—CH₂—S—H + 2 H—Br ⟶ Br—CH₂—CH₂—Br + 2 H—S—H

(c) H—NH—NH—H + Cl—Cl ⟶ 2 H—NH—Cl

8.71 Com base na Tabela 8.4, estime o ΔH de cada uma das seguintes reações.

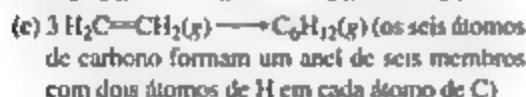
(a) $2\ CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CH_3OH(g)$

(b) $H_2(g) + Br_2(l) \longrightarrow 2\ HBr(g)$

(c) $2\ H_2O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + O_2(g)$

8.72 Com base na Tabela 8.4, estime a variação de entalpia para cada uma das seguintes reações:

(a) $H_2C{=}O(g) + HCl(g) \longrightarrow H_3C{-}O{-}Cl(g)$

(b) $H_2O_2(g) + 2\ CO(g) \longrightarrow H_2(g) + 2\ CO_2(g)$

(c) $3\ H_2C{=}CH_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}(g)$ (os seis átomos de carbono formam um anel de seis membros com dois átomos de H em cada átomo de C)

8.73 A amônia é produzida diretamente a partir do nitrogênio e do hidrogênio, por meio do processo de Haber, que é, talvez, a reação química industrial mais amplamente utilizada no mundo. A reação química é:

$$N_2(g) + 3\ N_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

(a) Com base na Tabela 8.4, estime a variação de entalpia da reação. Ela é exotérmica ou endotérmica?

(b) Calcule a variação de entalpia tal como obtida, utilizando valores de ΔH_f°.

8.74 (a) Utilize entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia da reação que ocorre entre o hidrogênio e o etileno:

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

(b) Calcule a variação de entalpia padrão dessa reação, usando o calor de formação.

8.75 Dadas as seguintes energias de dissociação de ligação, calcule a entalpia de ligação média da ligação Ti—Cl.

	ΔH(kJ/mol)
$TiCl_4(g) \longrightarrow TiCl_3(g) + Cl(g)$	335
$TiCl_3(g) \longrightarrow TiCl_2(g) + Cl(g)$	423
$TiCl_2(g) \longrightarrow TiCl(g) + Cl(g)$	444
$TiCl(g) \longrightarrow Ti(g) + Cl(g)$	519

8.76 (a) Usando as entalpias médias de ligação, determine qual das seguintes reações será mais exotérmica:

(i) $C(g) + 2\ F_2(g) \longrightarrow CF_4(g)$

(ii) $CO(g) + 3\ F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) + OF_2(g)$

(iii) $CO_2(g) + 4\ F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) + 2\ OF_2(g)$

(b) Faça um gráfico com a entalpia de reação que você calculou no eixo vertical *versus* o estado de oxidação do carbono no eixo horizontal. Desenhe a linha que melhor se ajusta aos pontos que indicam os dados obtidos. A inclinação dessa linha é positiva ou negativa? Isso quer dizer que, à medida que o estado de oxidação do carbono aumenta, a reação com o flúor elementar se torna mais ou menos exotérmica?

(c) Determine a entalpia de reação da reação de carbono entre o íon carbonato com o flúor, a partir do seu gráfico e compare com o que você determinou usando entalpias médias de ligação.

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

8.77 Quantos elementos da tabela periódica são representados por um símbolo de Lewis com um único ponto? A que grupos eles pertencem?

[8.78] Com base na Equação 8.4 e nos raios iônicos indicados na Figura 7.8, calcule a energia potencial dos seguintes pares de íons. Considere que os íons são separados por uma distância igual à soma de seus raios iônicos: (a) Na^+, Br^-; (b) Rb^+, Br^-; (c) Sr^{2+}, S^{2-}.

8.79 (a) Considere as energias reticulares dos seguintes compostos: BeH_2, 3.205 kJ/mol; MgH_2, 2.791 kJ/mol, CaH_2, 2.410 kJ/mol; SrH_2, 2.250 kJ/mol; BaH_2, 2.121 kJ/mol. Faça um gráfico da energia reticular *versus* o raio do cátion desses compostos. Se você traçar uma linha ligando os pontos do gráfico, a inclinação é negativa ou positiva? Explique.

(b) A energia reticular do ZnH_2 é 2.870 kJ/mol. Com base nos dados apresentados no item (a), você acha que o raio do íon Zn^{2+} estará mais próximo do raio do elemento do grupo 2A?

8.80 Com base nos dados da Tabela 8.2, estime (dentro de 30 kJ/mol) a energia reticular de (a) LiBr, (b) CsBr, (c) $CaCl_2$.

8.81 Uma substância iônica de fórmula MX tem uma energia reticular de 6×10^3 kJ/mol. A carga no íon M é 1+, 2+ ou 3+? Explique.

[8.82] Com base no raio iônico dado na Figura 7.8, calcule a energia potencial de um par de íons Ca^{2+} e O^{2-} que está apenas se tocando (a magnitude da carga eletrônica está na contracapa final do livro). Calcule a energia de um mol desse par. Como esse

valor pode ser comparado à energia reticular do CaO (Tabela 8.2)? Explique.

8.83 Construa um ciclo de Born–Haber para a formação do composto hipotético $NaCl_2$, no qual o íon de sódio tem carga 2+ (a segunda energia de ionização do sódio está na Tabela 7.2). **(a)** Que valor a energia reticular deveria ter para a formação do $NaCl_2$ ser exotérmica? **(b)** Se estimássemos que a energia reticular do $NaCl_2$ fosse aproximadamente igual à do $MgCl_2$ (2.326 kJ/mol, de acordo com a Tabela 8.2), qual valor você obteria para a entalpia padrão de formação, ΔH_f°, do $NaCl_2$?

8.84 Um colega de classe está convencido de que sabe tudo sobre eletronegatividade. **(a)** Segundo ele, se átomos de X e Y tiverem diferentes eletronegatividades, a molécula diatômica X–Y será polar. Seu colega está certo? **(b)** Ele afirma também que quanto mais distantes dois átomos estiverem em uma ligação, maior será o momento de dipolo. Ele está certo?

8.85 Considere o conjunto de elementos não metálicos O, P, Te, I e B. **(a)** Quais elementos formariam a ligação simples mais polar? **(b)** Quais elementos formariam a ligação simples com o maior comprimento? **(c)** Quais elementos formariam um composto de fórmula XY_2? **(d)** Quais combinações de elementos provavelmente produziria um composto de fórmula empírica X_2Y_3?

8.86 A substância monóxido de cloro, ClO(*g*), é importante em processos atmosféricos que leva à destruição da camada de ozônio. A molécula de ClO tem um momento de dipolo experimental 1,24 D, e o comprimento da ligação Cl–O é de 1,60 Å. **(a)** Determine a magnitude das cargas nos átomos de Cl e O em *e*. **(b)** Com base nas eletronegatividades dos elementos, que átomo você acredita que teria uma carga negativa parcial na molécula de ClO? **(c)** Utilizando cargas formais para se orientar, proponha a estrutura de Lewis dominante da molécula. **(d)** O ânion ClO^- existe. Qual é a carga formal no Cl da melhor estrutura de Lewis para o ClO^-?

[8.87] **(a)** A partir das eletronegatividades do Br e do Cl, estime as cargas parciais nos átomos da molécula Br–Cl. **(b)** Com base nessas cargas parciais e nos raios atômicos dados na Figura 7.8, estime o momento de dipolo da molécula. **(c)** O momento de dipolo medido do BrCl é 0,57 D. Se você considerar que o comprimento de ligação no BrCl é a soma dos raios atômicos, quais são as cargas parciais nos átomos presentes no BrCl, utilizando o momento de dipolo experimental?

8.88 Um dos principais desafios na implementação da "economia do hidrogênio" é encontrar uma maneira segura, leve e compacta de armazenar o hidrogênio para ser utilizado como combustível. Os hidretos de metais leves são atraentes para o armazenamento de hidrogênio, pois podem armazenar uma alta percentagem de peso de hidrogênio em um pequeno volume. Por exemplo, o $NaAlH_4$ pode liberar 5,6% de sua massa como H_2 mediante a decomposição do NaH(*s*), do Al(*s*) e do H_2(*g*). As ligações no $NaAlH_4$ são covalentes, unindo ânions poliatômicos, e iônicas. **(a)** Escreva a equação balanceada da decomposição do $NaAlH_4$. **(b)** Que elemento no $NaAlH_4$ é o mais eletronegativo? Qual deles é o menos eletronegativo? **(c)** Com base nas diferenças de eletronegatividade, determine a identidade do ânion poliatômico. Represente uma estrutura de Lewis para esse íon. **(d)** Qual é a carga formal do hidrogênio no íon poliatômico?

8.89 Embora o I_3^- seja conhecido, o F_3^- não é. Qual das frases a seguir é a explicação mais correta para isso? **(a)** É mais provável que o iodo seja deficiente em elétrons; **(b)** O flúor é muito pequeno para acomodar três pares de elétrons não ligantes e dois pares de elétrons ligantes; **(c)** O flúor é muito eletronegativo para formar ânions, **(d)** O I_2 é conhecido, mas o F_2 não é; ou **(e)** O iodo tem afinidade eletrônica maior que o flúor.

8.90 Calcule a carga formal no átomo indicado em cada uma das seguintes moléculas ou íons. **(a)** o átomo central de oxigênio no O_3, **(b)** o fósforo no PF_6^-, **(c)** o nitrogênio no NO_2, **(d)** o iodo no ICl_3, **(e)** o cloro no $HClO_4$ (o hidrogênio está ligado ao O).

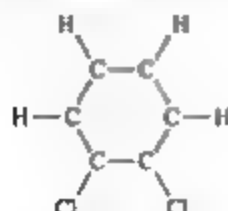
8.91 **(a)** Determine a carga formal no átomo de cloro no íon hipoclorito, ClO^-, e no íon perclorato, ClO_4^-, utilizando estruturas de ressonância em que o átomo de Cl tem um octeto. **(b)** Quais são os números de oxidação do cloro no ClO^- no ClO_4^-? **(c)** O perclorato é um agente oxidante mais forte que o hipoclorito. Sugira uma explicação para isso.

8.92 As três estruturas de Lewis a seguir podem ser representadas para o N_2O:

$$:N\equiv N-\ddot{\underset{..}{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{\underset{..}{N}}-N\equiv O: \longleftrightarrow :\dot{N}=N=\ddot{O}:$$

(a) Usando cargas formais, qual dessas três formas de ressonância é provável que seja a mais importante? **(b)** O comprimento da ligação N–N no N_2O é 1,12 Å, ligeiramente maior que uma ligação N≡N típica; e o comprimento da ligação N–O é 1,19 Å, ligeiramente menor que uma ligação típica (ver a Tabela 8.5). Com base nesses dados, que estrutura de ressonância melhor representa o N_2O?

[8.93] **(a)** A triazina, $C_3H_3N_3$, é parecida com o benzeno, exceto pelo fato de que, na triazina, todo grupo C–H é substituído por um átomo de nitrogênio. Represente a(s) estrutura(s) de Lewis para a molécula de triazina. **(b)** Estime as distâncias das ligações carbono–nitrogênio no anel.

[8.94] O ortodiclorobenzeno, $C_6H_4Cl_2$, é obtido quando dois átomos de hidrogênio adjacentes do benzeno são substituídos por átomos de Cl. Um esqueleto da molécula é mostrado a seguir. (a) Complete uma estrutura de Lewis da molécula a partir de ligações e pares de elétrons conforme necessário. (b) Há estruturas de ressonância para a molécula? Em caso afirmativo, represente-as. (c) As estruturas de ressonância em (a) e (b) são equivalentes umas às outras assim como no benzeno?

8.95 Considere a molécula hipotética B—A=B. As seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas? (a) Essa molécula não pode existir. (b) Se a ressonância for importante, a molécula teria comprimentos de ligação A—B idênticos.

8.96 Uma reação importante para a conversão de gás natural em outros hidrocarbonetos úteis é a conversão de metano em etano.

$$2\,CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

Na prática, essa reação é realizada na presença de oxigênio, que converte o hidrogênio produzido em água.

$$2\,CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

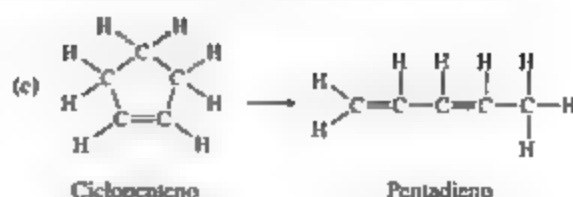
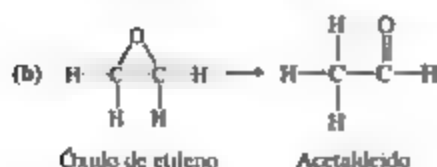
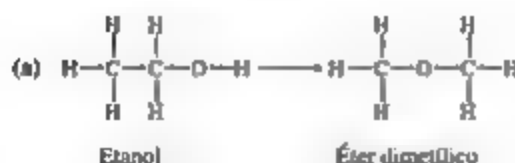
Com base na Tabela 8.4, estime o ΔH para essas duas reações. Por que a conversão do metano em etano é mais favorável quando oxigênio é utilizado?

8.97 Dois compostos são isômeros quando têm fórmula química igual, mas diferentes arranjos dos átomos. Recorra à Tabela 8.4 para estimar o ΔH de cada uma das seguintes reações de isomerização em fase gasosa e indique que isômero tem a menor entalpia.

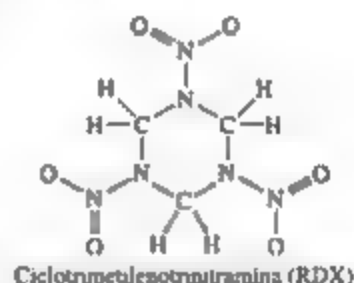
(a) Etanol ⟶ Éter dimetílico

(b) Óxido de etileno ⟶ Acetaldeído

(c) Ciclopenteno ⟶ Pentadieno

(d) Isocianeto de metila ⟶ Acetonitrila

[8.98] Com relação à seção "Química aplicada" sobre explosivos, (a) utilize entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia para a explosão de 1,00 g de nitroglicerina. (b) Escreva a equação balanceada da decomposição de TNT. Considere que, após a explosão, o TNT é decomposto em $N_2(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ e $C(s)$.

8.99 O "plástico" explosivo C-4, frequentemente utilizado em filmes de ação, contém a molécula de *ciclotrimetilenotrinitramina*, que é muitas vezes chamada de RDX (do inglês, *Royal Demolition eXplosive*):

Ciclotrimetilenotrinitramina (RDX)

(a) Complete a estrutura de Lewis para a molécula, adicionando pares de elétrons não compartilhados em que eles são necessários. (b) A estrutura de Lewis que você representou no item (a) tem estruturas de ressonância? Se sim, quantas? (c) A molécula provoca uma explosão pela decomposição em $CO(g)$, $N_2(g)$ e $H_2O(g)$. Escreva a equação balanceada da reação de decomposição. (d) Com relação à Tabela 8.4, qual é o tipo mais fraco de ligação na molécula? (e) Use entalpias médias de ligação para estimar a variação de entalpia quando 5,0 g de RDX se decompõem.

8.100 Os comprimentos das ligações simples, duplas e triplas de carbono–carbono, nitrogênio–carbono, carbono–oxigênio e nitrogênio–nitrogênio estão listados na Tabela 8.5. Faça um gráfico da entalpia de ligação (Tabela 8.4) *versus* o comprimento de ligação para essas ligações (como na Figura 8.17). (a) A afirmação: "quanto maior for a ligação, mais

forte ela será" é verdadeira? (b) Disponha as forças relativas das ligações C−C, C−N, C−O e N−N da mais fraca para a mais forte. (c) Com base em seu gráfico para a ligação carbono–carbono do item (a), estime a entalpia da ligação quádrupla C≡C hipotética.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

8.101 O íon Ti^{2+} é isoeletrônico com o átomo de Ca. (a) Escreva as configurações eletrônicas de Ti^{2+} e Ca. (b) Calcule o número de elétrons desemparelhados de Ca e Ti^{2+}. (c) Que carga o Ti deveria ter para ser isoeletrônico com o Ca^{2+}?

8.102 (a) Escreva as equações químicas que são utilizadas no cálculo da energia reticular do $SrCl_2(s)$ por meio do ciclo de Born–Haber. (b) A segunda energia de ionização do $Sr(g)$ é de 1.064 kJ/mol. Utilize esse fato, juntamente com os dados do Apêndice C, da Figura 7.10, da Figura 7.12 e da Tabela 8.2 para calcular o ΔH_f° para o $SrCl_2(s)$.

8.103 A afinidade eletrônica do oxigênio é de −141 kJ/mol, correspondente à reação

$$O_2(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

A energia reticular do $K_2O(s)$ é de 2.238 kJ/mol. Com base nesses dados, no Apêndice C e na Figura 7.10, calcule a "segunda afinidade eletrônica" do oxigênio, correspondente à reação:

$$O_2(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

8.104 Você e um colega são convidados para participar de uma pesquisa em um laboratório intitulada de "Óxidos de Rutênio", que deve ser trabalhada em dois turnos. No primeiro turno, no qual seu parceiro deve trabalhar, são realizadas análises de composição. No segundo turno, você deve determinar pontos de fusão. Ao entrar em seu turno, você encontra dois frascos sem rótulo, um contendo uma substância macia amarela e o outro um pó preto. Você também encontra as seguintes anotações no caderno do seu colega: *Composto 1*: 76,0% de Ru e 24,0% de O (em massa), *Composto 2*: 61,2% de Ru e 38,8% de O (em massa).

(a) Qual é a fórmula empírica do Composto 1?

(b) Qual é a fórmula empírica do Composto 2?

Ao determinar os pontos de fusão desses dois compostos, você descobre que o composto amarelo funde a 25 °C, enquanto o pó preto não funde até a temperatura máxima do seu aparelho, 1.200 °C.

(c) Qual é a identidade do composto amarelo?

(d) Qual é a identidade do composto preto?

(e) Qual composto é molecular?

(f) Qual composto é iônico?

8.105 Uma escala de eletronegatividade é baseada no conceito de que a eletronegatividade de qualquer átomo é proporcional à energia de ionização do átomo menos sua afinidade eletrônica. eletronegatividade = $k(I - EA)$, em que k é uma constante de proporcionalidade. (a) Como essa definição explica o motivo de a eletronegatividade do F ser maior que a do Cl, mesmo que Cl tenha maior afinidade eletrônica? (b) Por que tanto a energia de ionização quanto a afinidade eletrônica são relevantes para a noção de eletronegatividade? (c) Utilizando dados do Capítulo 7, determine o valor de k, que levaria a uma eletronegatividade de 4,0 para F usando essa definição. (d) Utilize seu resultado para o item (c) e determine as eletronegatividades de Cl e O usando essa escala. (e) Outra escala para a eletronegatividade a define como a média entre a primeira energia de ionização de um átomo e sua afinidade eletrônica. Utilizando essa escala, calcule as eletronegatividades dos halogênios e represente-as em uma escala de modo que o flúor tenha eletronegatividade de 4,0. Nessa escala, qual é a eletronegatividade de Br?

8.106 O composto hidrato de cloral, conhecido em histórias policiais como gotas *knockout*, é formado por 14,52% de C, 1,83% de H, 64,30% de Cl, 13,35% de O, em massa, e tem massa molar de 165,4 g/mol. (a) Qual é a fórmula empírica dessa substância? (b) Qual é a fórmula molecular dessa substância? (c) Represente a estrutura de Lewis da molécula, considerando que os átomos de Cl estão ligados a um único átomo de C e que há uma ligação C−C e duas ligações C−O no composto.

8.107 A azida de bário é formada por 62,04% de Ba e 37,96% de N. Cada íon azida tem carga líquida de 1−. (a) Determine a fórmula química desse íon. (b) Escreva três estruturas de ressonância para o íon azida. (c) Qual estrutura é a mais importante? (d) Determine os comprimentos de ligação no íon.

8.108 O acetileno (C_2H_2) e o nitrogênio (N_2) têm uma ligação tripla, mas suas propriedades químicas

são bastante diferentes. (a) Represente as estruturas de Lewis das duas substâncias. (b) Consultando o Apêndice C, procure as entalpias de formação do acetileno e do nitrogênio. Qual composto é mais estável? (c) Escreva equações químicas balanceadas da oxidação completa do N_2 para formar $N_2O_5(g)$, e do acetileno para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. (d) Calcule a entalpia de oxidação por mol do N_2 e do C_2H_2 (a entalpia de formação do $N_2O_5(g)$ é de 11,30 kJ/mol). (e) Tanto o N_2 quanto o C_2H_2 têm ligações triplas com entalpias de ligação bastante altas (Tabela 8.4). Calcule a entalpia de hidrogenação por mol para ambos os compostos: acetileno mais H_2 para produzir metano, CH_4; e nitrogênio mais H_2 para produzir amônio, NH_3.

8.109 Sob condições especiais, o enxofre reage com amônia líquida anidra para formar um composto binário de enxofre e nitrogênio. Descobre-se que o composto é formado por 69,6% de S e 30,4% de N. O valor medido de sua massa molecular é de 184,3 g/mol. O composto ocasionalmente explode quando é tocado ou aquecido rapidamente. Os átomos de enxofre e nitrogênio da molécula são unidos em um anel. Todas as ligações do anel têm o mesmo comprimento. (a) Calcule as fórmulas empírica e molecular da substância. (b) Represente estruturas de Lewis para a molécula com base nas informações fornecidas. (*Dica*: você deve encontrar um número relativamente pequeno de estruturas de Lewis dominantes.) (c) Determine as distâncias de ligação entre os átomos no anel. (*Observação*: a distância S—S no anel S_8 é de 2,05 Å). (d) Estima-se que a entalpia de formação do composto seja de 480 kJ/mol^{-1}. O $\Delta H_f°$ de S(*g*) é de 222,8 kJ/mol^{-1}. Estime a entalpia de ligação média no composto.

8.110 Uma forma comum do fósforo elementar é a molécula tetraédrica de P_4, em que todos os quatro átomos de fósforo são equivalentes:

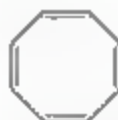
À temperatura ambiente, o fósforo é um sólido. (a) Existe algum par solitário de elétrons na molécula de P_4? (b) Quantas ligações P—P existem na molécula? (c) Represente uma estrutura de Lewis para uma molécula linear de P_4 que satisfaça a regra do octeto. Essa molécula tem estruturas de ressonância? (d) Com base nas cargas formais, qual é mais estável, a molécula linear ou a tetraédrica?

8.111 Considere o benzeno (C_6H_6) na fase gasosa. (a) Escreva a reação de quebra de todas as ligações no $C_6H_6(g)$ e utilize os dados do Apêndice C para determinar a variação de entalpia dessa reação. (b) Escreva a reação que corresponde à quebra de todas as ligações carbono—carbono no $C_6H_6(g)$. (c) Combinando suas respostas aos itens (a) e (b) e utilizando a entalpia de ligação média do C—H da Tabela 8.4, calcule a entalpia de ligação média das ligações carbono—carbono no $C_6H_6(g)$. (d) Compare sua resposta no item (c) aos valores para as ligações simples C—C e para as ligações duplas C=C na Tabela 8.4. A entalpia da ligação C—C do benzeno está exatamente entre esses valores? Em caso negativo, que tipo de ligação é mais semelhante à do benzeno, ligações CC simples ou duplas?

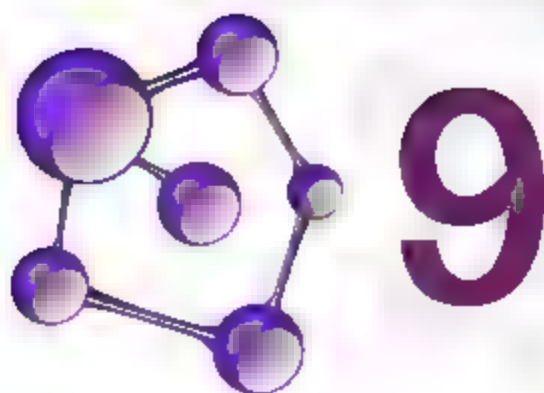
8.112 As entalpias médias de ligação costumam ser definidas para moléculas em fase gasosa. Muitas substâncias são líquidas em seu estado padrão. (Seção 5.7) Com base em dados termoquímicos apropriados retirados do Apêndice C, calcule entalpias médias de ligação no estado líquido para as seguintes ligações, e compare esses valores com os valores para a fase gasosa, indicados na Tabela 8.4: (a) Br—Br, no $Br_2(l)$; (b) C—Cl, no $CCl_4(l)$; (c) O—O, no $H_2O_2(l)$ (considere que a entalpia da ligação O—H é igual à ligação da fase gasosa). (d) O processo de quebra de ligações no estado líquido, em comparação com o estado gasoso, custa mais energia? Explique a diferença nos valores do ΔH entre as duas fases.

8.113 Silício, o elemento, é o cerne de circuitos integrados e *chips* de computador em quase todos os dispositivos eletrônicos. O Si tem a mesma estrutura que a do diamante: cada átomo é individualmente ligado a quatro átomos vizinhos. Diferentemente do diamante, o silício tem tendência a oxidar (para formar SiO_2, outro sólido estendido) se exposto ao ar. (a) Estime a entalpia de reação para a conversão de 1 cm^3 de silício em SiO_2. (b) De modo diferente do carbono, o silício raramente faz ligações múltiplas. Estime a entalpia de ligação de Si=Si, considerando que a razão entre a entalpia da ligação dupla Si=Si e a entalpia da ligação simples Si—Si é a mesma que a descrita para as ligações carbono—carbono.

ELABORE UM EXPERIMENTO

Você aprendeu que a ressonância do benzeno, C_6H_6, confere a ele uma estabilidade especial.
(a) Com base nos dados do Apêndice C, compare o calor de combustão de 1,0 mol de $C_6H_6(g)$ ao calor de combustão de 3,0 mols de acetileno, $C_2H_2(g)$. Qual dos dois tem o maior poder calorífico: 1,0 mol de $C_6H_6(g)$ ou 3,0 mols de $C_2H_2(g)$? Seus cálculos são condizentes com o fato de o benzeno ser especialmente estável? (b) Repita o item (a), com as moléculas adequadas, para o tolueno ($C_6H_5CH_3$), um derivado do benzeno que tem um grupo $-CH_3$ no lugar de um H. (c) Outra reação que você pode usar para comparar moléculas é a *hidrogenação*, ou seja, a reação entre uma ligação dupla carbono−carbono e H_2 para formar uma ligação simples C−C e duas ligações simples C−H. O calor experimental da hidrogenação do benzeno para produzir o ciclo-hexano (C_6H_{12}, um anel de seis membros com seis ligações simples C−C com 12 ligações C−H) é de 208 kJ/mol. O calor experimental da hidrogenação do ciclo-hexeno (C_6H_{10}, um anel de seis membros com uma ligação dupla C=C, cinco ligações simples C−C e 10 ligações C−H) para produzir o ciclo-hexano é de 120 kJ/mol. Mostre como esses dados podem fornecer uma estimativa da *energia de estabilização da ressonância* do benzeno. (d) Os comprimentos de ligação ou ângulos no benzeno, em comparação a outros hidrocarbonetos, são suficientes para determinar se o benzeno apresenta ressonância e é especialmente estável? Explique. (e) Considere o ciclo-octatetraeno, C_8H_8, que tem a estrutura octogonal mostrada a seguir.

Ciclo-octatetraeno

Que experimentos ou cálculos você poderia realizar para determinar se o ciclo-octatetraeno apresenta ressonância?

9

GEOMETRIA MOLECULAR E TEORIAS DAS LIGAÇÕES

Conforme vimos no Capítulo 8, as estruturas de Lewis ajudam-nos a entender a composição das moléculas e suas ligações covalentes. Contudo, as estruturas de Lewis não mostram um dos aspectos mais importantes das moléculas: o seu formato. O formato e o tamanho das moléculas — também chamado de *arquitetura molecular* — são definidos pelos ângulos e pela distância entre o núcleo dos átomos que o compõem.

O formato e o tamanho da molécula de uma substância, em conjunto com a força e a polaridade de suas ligações, determinam, na maioria das vezes, as propriedades dessa substância. Alguns dos exemplos mais drásticos a respeito da importância da arquitetura molecular são vistos em reações bioquímicas. Por exemplo, a imagem que ilustra o início deste capítulo mostra um modelo molecular de atorvastatina, mais conhecida como Lipitor®. No organismo, o Lipitor inibe a ação de uma enzima essencial chamada *HMG-CoA redutase* (as enzimas serão discutidas na Seção 14.7). A HMG-CoA redutase é uma grande biomolécula complexa, fundamental na seqüência bioquímica que sintetiza o colesterol no fígado. A inibição da ação da HMG-CoA redutase reduz a produção de colesterol. As moléculas do Lipitor têm duas propriedades que justificam sua eficácia farmacêutica: têm o *formato* adequado para se encaixar perfeitamente em uma cavidade importante da enzima HMG-CoA redutase, bloqueando, assim, o sítio de ligação das moléculas envolvidas na síntese do colesterol. Além disso, suas moléculas têm átomos e configuração eletrônica adequados para produzir uma interação forte no interior da cavidade, assegurando que a molécula de Lipitor vai "se fixar" onde deveria. Assim, a ação do Lipitor é, em grande parte, uma conseqüência do formato e do tamanho da molécula, bem como das distribuições de carga em seu interior. Mesmo uma pequena modificação no formato ou no tamanho da molécula pode alterar a eficácia da droga.

Assim como o exemplo do Lipitor mostra, o formato e o tamanho molecular são importantes. Nosso primeiro objetivo neste capítulo é entender a relação entre estruturas de Lewis bidimensionais e formas moleculares tridimensionais. Vamos ver a íntima relação entre o número de elétrons envolvidos em uma molécula e o formato adotado por ela. Munidos desse conhecimento, podemos examinar com mais detalhes a natureza das ligações covalentes. As linhas utilizadas para descrever as ligações nas estruturas de Lewis fornecem importantes pistas sobre os orbitais que as moléculas usam na ligação. Ao examinar esses orbitais, podemos aumentar nossa compreensão do comportamento das moléculas. Dominar o material desse capítulo vai ajudá-lo em discussões futuras a respeito das propriedades físicas e químicas das substâncias.

O QUE VEREMOS

9.1 | Geometrias moleculares Começaremos este capítulo discutindo a *geometria molecular* e examinando alguns dos formatos mais comuns vistos nas moléculas.

9.2 | Modelo VSEPR Veremos como as geometrias moleculares podem ser previstas ao utilizar a *repulsão dos pares de elétrons da camada de valência*, ou modelo *VSEPR*, que é baseado nas estruturas de Lewis e na repulsão entre regiões de alta densidade de elétrons.

9.3 | Geometria molecular e polaridade molecular Após conhecermos a geometria da molécula e o tipo de ligação existente nela, poderemos determinar se a molécula é *polar* ou *apolar*.

9.4 | Ligação covalente e sobreposição orbital Vamos explorar como os elétrons são compartilhados entre os átomos em uma ligação covalente. Na *teoria da ligação de valência*, os elétrons de ligação são vistos como originários do orbital atômico em dois átomos. A ligação covalente é formada quando esses orbitais se sobrepõem.

9.5 | Orbitais híbridos Para explicar a geometria molecular, vamos examinar como os orbitais de um átomo se misturam aos orbitais de outro átomo, ou *hibridizam*, para criar *orbitais híbridos*.

9.6 | Ligações múltiplas Orbitais atômicos que contribuem para uma ligação covalente em uma molécula podem se sobrepor de diferentes maneiras, a fim de produzir uma ligação *sigma* e *pi* entre os átomos. Ligações simples consistem de uma ligação sigma, ligações múltiplas envolvem uma ligação sigma, e uma ou mais ligações pi. Estudaremos a disposição geométrica dessas ligações e como elas são exemplificadas em compostos orgânicos.

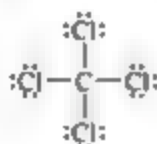
9.7 | Orbitais moleculares Examinaremos um tratamento mais sofisticado de ligação chamado *teoria orbital molecular*, que introduz o conceito de *orbitais moleculares ligantes* e *antiligantes*.

9.8 | Moléculas diatômicas do segundo período Estenderemos o conceito da teoria orbital molecular para construir *diagramas de níveis de energia* para moléculas diatômicas do segundo período.

A DROGA MOSTRADA AQUI É A ATORVASTATINA, mais conhecida pelo seu nome comercial, Lipitor®. Ela é membro de uma classe de fármacos chamada *estatinas*, que reduzem os níveis de colesterol no sangue, diminuindo o risco de ataques cardíacos e derrames. O Lipitor foi sintetizado pela primeira vez em 1985 por Bruce Roth, da Warner-Lambert/Parke Davis (agora parte da Pfizer) e teve seu uso aprovado em 1996. Esse é o medicamento mais vendido da história, rendendo mais de US$125 bilhões entre 1997 e 2011. Em 2011, tornou-se disponível como medicamento genérico.

9.1 | GEOMETRIAS MOLECULARES

No Capítulo 8, usamos as estruturas de Lewis para explicar as fórmulas dos compostos covalentes. (Seção 8.5) Entretanto, as estruturas de Lewis não indicam a forma das moléculas, mostrando apenas o número e os tipos de ligações. Por exemplo, a estrutura de Lewis do CCl_4 nos diz apenas que quatro átomos de Cl estão ligados a um átomo de C central:

```
       :C̤̈l:
        |
:C̤̈l — C — C̤̈l:
        |
       :C̤̈l:
```

A estrutura de Lewis é elaborada com todos os átomos no mesmo plano. Entretanto, como mostra a **Figura 9.1**, o verdadeiro arranjo tridimensional posiciona os átomos de Cl nos vértices de um *tetraedro*, um sólido geométrico com quatro vértices e quatro lados, sendo cada um deles um triângulo equilátero.

A forma de uma molécula é determinada por seus **ângulos de ligação**, ângulos formados pelas linhas que se unem ao núcleo dos átomos da molécula. Os ângulos de ligação de uma molécula e o comprimento das ligações (Seção 8.8) definem a forma e o tamanho da molécula. Na Figura 9.1, você verá que há seis ângulos de ligação Cl–C–Cl no CCl_4 e todos têm o mesmo valor. O ângulo da ligação é de 109,5°, característico de um tetraedro. Além disso, todas as ligações C–Cl apresentam comprimento igual (1,78 Å). Desse modo, a forma e o tamanho do CCl_4 são completamente descritos ao afirmar que a molécula é um tetraedro com ligações C–Cl, com comprimento de 1,78 Å.

Começamos nossa discussão a respeito de formas moleculares com moléculas (e íons) que, assim como o CCl_4, têm um único átomo central ligado a dois ou mais átomos iguais. Tais moléculas têm a fórmula geral AB_n, na qual o átomo central A está ligado a *n* átomos de B. Por exemplo, tanto CO_2 como H_2O são moléculas AB_2, enquanto SO_3 e NH_3 são moléculas AB_3 etc.

O número de possíveis formas para moléculas AB_n depende do valor de *n*. As moléculas mais comumente encontradas para AB_2 e AB_3 estão dispostas na **Figura 9.2**. Uma molécula AB_2 deve ser *linear* (ângulo de ligação = 180°) ou *angular* (ambos os ângulos ≠ 180°). Para moléculas AB_3, as duas formas mais comuns colocam os átomos de B nos cantos de um triângulo equilátero. Se o átomo de A está no mesmo plano que o átomo de B, a forma é chamada de *trigonal plana*. Se o átomo de A está acima do plano do átomo de B, a forma é chamada de *piramidal trigonal* (uma

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

No modelo de preenchimento espacial, o que determina as dimensões relativas da esfera?

Figura 9.1 Forma tetraédrica do CCl_4.

Figura 9.2 Formas de moléculas AB_2 e AB_3.

pirâmide com um triângulo equilátero de base). Algumas moléculas AB_3, como ClF_3, têm *forma de T*, uma forma relativamente incomum mostrada na Figura 9.2. Os átomos estão em um plano com dois ângulos B–A–B com cerca de 90° e um terceiro ângulo com cerca de 180°.

Notavelmente, as formas de quase todas as moléculas AB_n podem ser derivadas de apenas cinco disposições geométricas básicas, mostradas na **Figura 9.3**. Todos são arranjos altamente simétricos dos *n* átomos de B em volta do átomo central A. Já vimos as primeiras três formas: linear, trigonal plana e tetraédrica. A forma bipiramidal trigonal para AB_5 pode ser imaginado como uma trigonal plana AB_3 com dois átomos adicionais, um acima e um abaixo do plano do triângulo equilátero. A forma octaédrica para AB_6 tem todos os seis átomos de B a uma distância igual do átomo central A, com ângulos de 90° B–A–B entre todos os B vizinhos. A sua forma simétrica (e o seu nome) é derivada do *octaedro*, com oito lados, sendo todos eles triângulos equiláteros.

Octaedro

Você deve ter notado que algumas das formas discutidas *não* estão entre as cinco apresentadas na Figura 9.3. Por exemplo, na Figura 9.2, nem a forma angular da molécula SO_2 nem a forma piramidal trigonal da molécula NF_3 estão entre as formas listadas na Figura 9.3. Entretanto, como veremos a seguir, podemos derivar formas adicionais, como a angular e a piramidal trigonal, partindo de um dos nossos cinco arranjos básicos. Por exemplo, a partir de um tetraedro, podemos remover sucessivamente átomos dos vértices, conforme a **Figura 9.4**. Quando um átomo é removido de um dos vértices de um tetraedro, o fragmento restante AB_3 tem uma geometria trigonal piramidal. Quando um segundo átomo é removido, o fragmento restante AB_2 tem uma geometria angular.

Por que a maioria das moléculas AB_n têm formas relacionadas com aquelas mostradas na Figura 9.3? Podemos prever essas formas? Quando A é um elemento representativo (do bloco *s* ou do bloco *p* da tabela periódica) podemos responder essa questão usando o **modelo de repulsão de pares de elétrons da camada de valência (VSEPR)**. Embora o nome seja bastante imponente, o modelo é bem simples, com capacidade de fazer previsões úteis, como veremos na Seção 9.2.

Reflita

Além da tetraédrica, outra forma comum para moléculas AB_4 é a *quadrada plana*. Todos os cinco átomos estão dispostos no mesmo plano, com os átomos de B nos vértices e o átomo de A no centro do quadrado. Qual das formas da Figura 9.3 poderia resultar em uma forma quadrada plana ao se retirar um ou mais átomos?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais dessas formas moleculares você espera para a molécula SF_6?

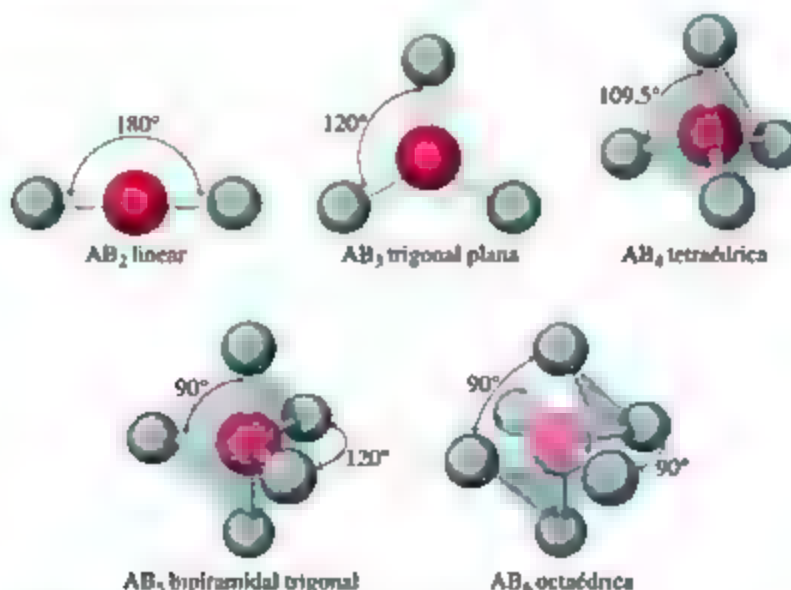



Figura 9.3 Formas que permitem as distâncias máximas entre os átomos de B em moléculas AB_n.

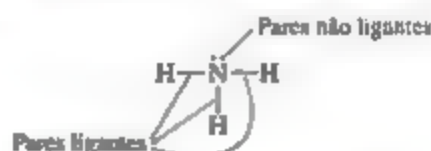
RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Ao passar de uma forma tetraédrica para uma angular, faz diferença escolher quais dois átomos serão removidos?

Figura 9.4 Arranjos derivados da forma molecular tetraédrica.

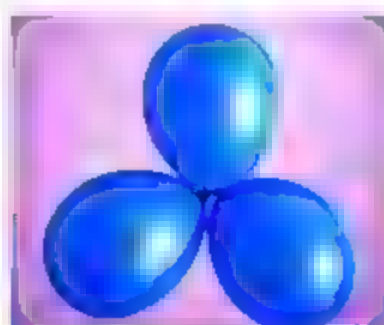
9.2 | MODELO VSEPR

Imagine que você amarrou dois balões idênticos em suas extremidades. Como mostra a **Figura 9.5**, os dois balões naturalmente ficam orientados em sentidos opostos, ou seja, eles tentam se afastar o máximo possível um do outro. Se adicionarmos um terceiro balão, eles se orientam em direção aos vértices de um triângulo equilátero; e, se adicionarmos um quarto balão, eles adotam uma forma tetraédrica. Vemos que existe uma melhor geometria para cada número de balões.

Em alguns aspectos, os elétrons nas moléculas se comportam como esses balões. Vimos que uma ligação covalente simples é formada entre dois átomos quando um par de elétrons ocupa a região entre os dois núcleos. (Seção 8.3) Um *par de elétrons ligantes* pode, assim, definir a região na qual os elétrons são encontrados com maior probabilidade. Vamos nos referir a essa região como **domínio eletrônico**. Da mesma maneira, um *par de elétrons não ligantes* (ou *par isolado*), que também foi discutido na Seção 8.3, define um domínio eletrônico que está localizado predominantemente em um único átomo. Por exemplo, a estrutura de Lewis de NH_3 tem quatro domínios eletrônicos ao redor do átomo de nitrogênio central (três pares de ligações, geralmente representados por linhas curtas, e um par não ligante representado por pontos):

Cada ligação múltipla em uma molécula também constitui um domínio eletrônico simples. Portanto, a seguinte estrutura de ressonância para o O_3 tem três domínios eletrônicos em volta de um átomo de oxigênio central (uma ligação simples, uma ligação dupla e um par de elétrons não ligantes):

$$:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}$$

Em geral, *cada par não ligante, ligação simples ou ligação múltipla produz um único domínio eletrônico ao redor do átomo central de uma molécula.*

Dois balões com orientação linear

Três balões com orientação trigonal plana

Quatro balões com orientação tetraédrica

Figura 9.5 Analogia com balões para os domínios eletrônicos.

Reflita

Suponha que uma molécula específica AB_3 tenha uma estrutura de ressonância

$$\begin{array}{c} :\ddot{B}: \\ \| \\ :\ddot{B}-A-\ddot{B}: \end{array}$$

Essa estrutura segue a regra do octeto? Quantos domínios eletrônicos estão ao redor do átomo A?

O modelo VSEPR é baseado na ideia de que os domínios eletrônicos são carregados negativamente e, portanto, se repelem. Assim como os balões da Figura 9.5, os domínios eletrônicos tentam ficar distantes uns dos outros. *O melhor arranjo para um determinado número de domínios eletrônicos é aquele que minimiza as repulsões entre eles*. De fato, a analogia entre os domínios eletrônicos e os balões é tão próxima que as mesmas geometrias preferenciais são encontradas em ambos os casos. Como os balões na Figura 9.5, dois domínios eletrônicos são *lineares*, três domínios eletrônicos estão orientados de forma *trigonal planar*, e quatro estão orientados *na forma de um tetraedro*. Esses arranjos, para cinco ou seis domínios eletrônicos estão resumidos na **Tabela 9.1**. Se você comparar as geometrias presentes na Tabela 9.1 com as apresentadas na Figura 9.3, verá que são iguais. *As formas de diferentes moléculas e íons AB_n dependem do número de domínios eletrônicos que circundam o átomo central.*

A distribuição dos domínios eletrônicos em torno do átomo central de uma molécula ou íon AB_n é chamada de **geometria do domínio eletrônico**. Em contrapartida, a **geometria molecular** representa o arranjo *apenas dos átomos* em uma molécula ou íon — qualquer par não ligante presente na molécula *não* faz parte da descrição da geometria molecular.

Para determinar a forma de uma molécula, primeiro usamos o modelo VSEPR para prever a geometria do domínio eletrônico. Sabendo quantos dos domínios são de pares não ligantes, podemos prever a geometria molecular. Quando todos os domínios eletrônicos de uma molécula resultam de ligações, a geometria molecular é idêntica à geometria do domínio eletrônico. No entanto, quando um ou mais domínios envolvem pares de elétrons não ligantes, devemos lembrar que *a geometria molecular implica apenas domínios eletrônicos decorrentes das ligações*, mesmo que os pares não ligantes contribuam para a geometria do domínio eletrônico.

Podemos generalizar os passos que seguimos ao aplicar o modelo VSEPR para prever a forma de moléculas e íons da seguinte maneira:

1. Desenhe a estrutura de Lewis da molécula ou íon ∞∞ (Seção 8.5) e conte o número de domínios eletrônicos existentes ao redor do átomo central. Cada par de elétrons não ligantes, cada ligação simples, cada ligação dupla e cada ligação tripla contam como um domínio eletrônico.
2. Determine a *geometria do domínio eletrônico*, organizando os domínios eletrônicos em torno do átomo central para que as repulsões entre eles sejam minimizadas, conforme a Tabela 9.1.
3. Use a distribuição dos átomos ligados ao átomo central para determinar a *geometria molecular*.

A **Figura 9.6** mostra como essas etapas são utilizadas para prever a geometria de uma molécula de NH_3. As três ligações e um par não ligante na estrutura de Lewis evidenciam que temos quatro domínios eletrônicos. Portanto, a geometria do domínio eletrônico do NH_3 apresentada na Tabela 9.1 é tetraédrica. Com base na estrutura de Lewis, sabemos que um domínio eletrônico ocorre em razão de um par não ligante que ocupa um dos quatro vértices do tetraedro. Ao determinar a geometria molecular, consideramos apenas os três domínios da ligação N–H. Isso leva a uma geometria piramidal. A situação é igual ao desenho do meio da Figura 9.4, na qual a remoção de um dos átomos da molécula tetraédrica resulta em uma molécula piramidal. Observe que o arranjo tetraédrico dos quatro domínios eletrônicos nos leva a prever a geometria molecular piramidal trigonal.

Uma vez que a geometria molecular piramidal trigonal é baseada na geometria do domínio eletrônico tetraédrico,

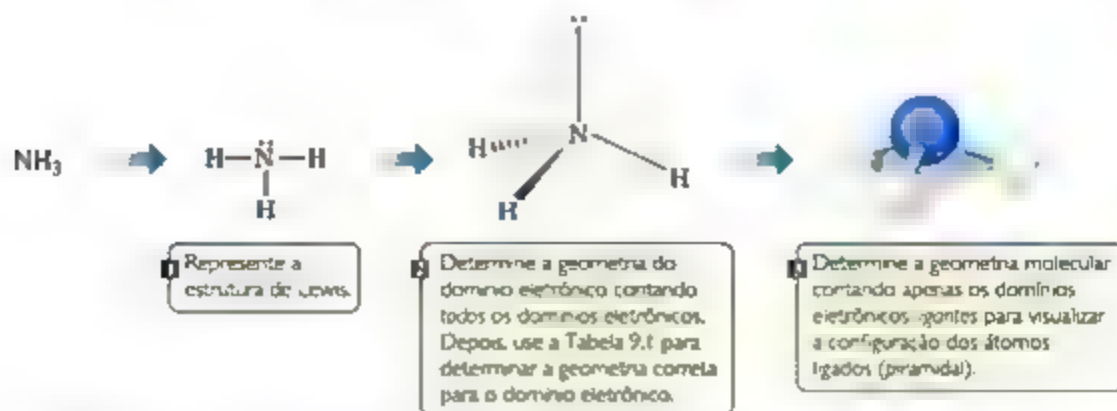
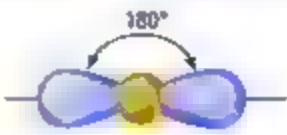
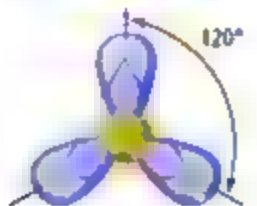
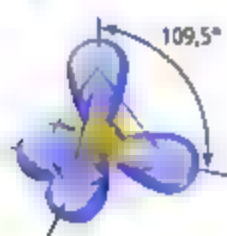
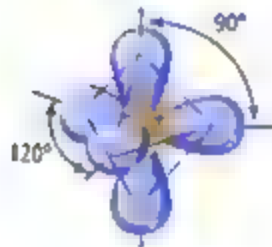
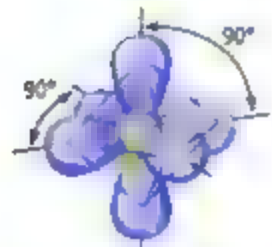



Figura 9.6 Determinação da geometria molecular do NH_3.

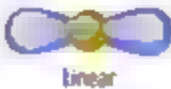
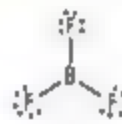
Tabela 9.1 Geometria do domínio eletrônico como uma função do número de domínios eletrônicos.

Número de domínios eletrônicos	Configuração dos domínios eletrônicos	Geometria dos domínios eletrônicos	Ângulos de ligação previstos
2	180°	Linear	180°
3	120°	Trigonal plana	120°
4	109,5°	Tetraédrica	109,5°
5	90°, 120°	Trigonal bipiramidal	120° 90°
6	90°, 90°	Octaédrica	90°

o *ângulo ideal das ligações* é 109,5°. Veremos em breve que os ângulos das ligações se desviam dos valores ideais quando os átomos circundantes e os domínios eletrônicos não são idênticos.

Reflita

Do ponto de vista do modelo VSEPR, o que os pares de elétrons não ligantes, as ligações simples e as ligações múltiplas têm em comum?

Para entender melhor, vamos analisar o seguinte exemplo: determinar a geometria de uma molécula de CO_2. Sua estrutura de Lewis revela dois domínios eletrônicos (cada um com uma ligação dupla) em volta de um carbono central:

$$\ddot{O}=C=\ddot{O}$$

Os dois domínios eletrônicos orientam-se em uma geometria de domínio eletrônico linear (Tabela 9.1). Uma vez que nenhum domínio eletrônico é um par de elétrons não ligantes, a geometria molecular também é linear e a ligação O–C–O tem um ângulo de 180°.

A **Tabela 9.2** resume as possíveis geometrias moleculares quando uma molécula AB_n tem até quatro domínios eletrônicos ao redor de A. Essas geometrias são importantes porque incluem todas as formas normalmente vistas em moléculas ou íons que obedecem à regra do octeto.

Tabela 9.2 Geometria dos domínios eletrônicos e geometrias moleculares para moléculas com dois, três e quatro domínios eletrônicos circundando um átomo central.

Número de domínios eletrônicos	Configuração dos domínios eletrônicos	Domínios ligantes	Domínios não ligantes	Geometria molecular	Exemplo
2	Linear	2	0	Linear	$O=C=O$
3	Trigonal plana	3	0	Trigonal plana	BF_3
		2	1	Angular	$[O=N-O]^-$
4	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica	CH_4
		3	1	[illegible] trigonal	NH_3
		2	2	Angular	H_2O

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.1

Usando o modelo VSEPR

Aplique o modelo VSEPR para prever a geometria molecular de (a) O_3 e (b) $SnCl_3^-$.

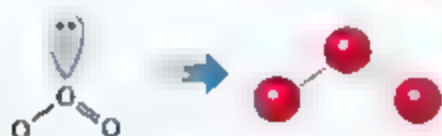
SOLUÇÃO

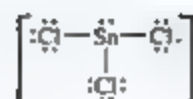
Analise Temos a fórmula molecular de uma molécula e de um ânion poliatômico, ambos em conformidade com a fórmula geral AB_n e com um átomo central do bloco *p* da tabela periódica. (Observe que, para o O_3, os átomos A e B são átomos de oxigênio.)

Planeje Para prever a geometria molecular, representamos uma estrutura de Lewis e contamos os domínios eletrônicos ao redor do átomo central para verificar a geometria do domínio eletrônico. Obtemos, então, a geometria molecular a partir da distribuição dos domínios oriundos de ligações.

Resolva
(a) Podemos representar duas estruturas de ressonância para o O_3:

$$:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O} \longleftrightarrow \ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}:$$

Por causa da ressonância, as ligações entre o átomo de O central e os átomos de O periféricos apresentam o mesmo comprimento. Em ambos, a estrutura de ressonância do átomo de O central está ligada aos outros átomos de O periféricos e tem um par não ligante. Assim, há três domínios eletrônicos em volta do átomo central. (Lembre-se de que uma ligação dupla conta como um único domínio eletrônico). A distribuição de três domínios eletrônicos é trigonal plana (Tabela 9.1). Dois dos domínios têm origem em uma ligação, e o terceiro é oriundo de um par não ligante. Portanto, a geometria molecular é angular, com um ângulo ideal de 120° (Tabela 9.2)

Comentário Perceba que esse exemplo ilustra que, quando uma molécula exibe ressonância, qualquer uma das estruturas ressonantes pode ser utilizada para prever a geometria molecular.
(b) A estrutura de Lewis para o $SnCl_3^-$ é

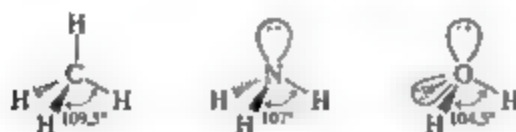
$$\left[:\ddot{Cl}-\ddot{Sn}-\ddot{Cl}:\right]^{-}$$
(com um terceiro :Cl: ligado ao Sn)

O átomo central de Sn está ligado a três átomos de Cl e apresenta um par não ligante. Assim, temos quatro domínios eletrônicos; isso significa que a geometria do domínio eletrônico é tetraédrica (Tabela 9.1), com um dos vértices ocupado por um par de elétrons não ligante. A geometria de domínio eletrônico tetraédrico com três domínios ligantes e um não ligante nos conduz à uma geometria molecular piramidal trigonal (Tabela 9.2).

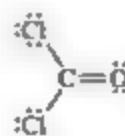
Para praticar: exercício 1
Considere as seguintes moléculas e íons AB_3, PCl_3, SO_3, $AlCl_3$, SO_3^{2-} e CH_3^+. Quantas dessas moléculas e íons você acredita que apresentam uma geometria molecular trigonal plana? (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5

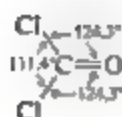
Para praticar: exercício 2
Determine o domínio eletrônico e as geometrias moleculares para (a) $SeCl_2$, (b) CO_3^{2-}.

EFEITO DOS ELÉTRONS NÃO LIGANTES E DAS LIGAÇÕES MÚLTIPLAS NOS ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES

Podemos aprimorar o modelo VSEPR para explicar pequenos desvios das geometrias ideais resumidas na Tabela 9.2. Por exemplo, considere o metano (CH_4), a amônia (NH_3) e a água (H_2O). Todos têm a geometria do domínio eletrônico tetraédrica, mas os seus ângulos de ligação diferem ligeiramente:

109,5°   107°   104,5°

Observe que os ângulos de ligação diminuem à medida que o número de pares de elétrons não ligantes aumenta. Um par de elétrons ligante é atraído por ambos os núcleos dos átomos ligados, mas um par não ligante é atraído, predominantemente, por um único núcleo. Uma vez que um par não ligante experimenta menor atração nuclear, seu domínio eletrônico é mais espalhado que o domínio eletrônico de um par ligante (**Figura 9.7**). Portanto, pares de elétrons não ligantes ocupam mais espaço que os pares ligantes. Resumindo, eles agem como balões maiores e mais cheios na analogia apresentada na Figura 9.5. Por isso, *domínios eletrônicos para pares de elétrons não ligantes exercem maior força de repulsão em domínios eletrônicos adjacentes e tendem a comprimir os ângulos de ligação.*

Como ligações múltiplas apresentam maior densidade eletrônica que ligações simples, elas também representam domínios eletrônicos maiores. Considere a estrutura de Lewis do *fosgênio*, Cl_2CO:

Uma vez que três domínios eletrônicos estão em volta de um átomo central, podemos esperar uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de 120°. Entretanto, as ligações duplas parecem agir mais como pares de elétrons não ligantes, reduzindo o ângulo da ligação Cl–C–Cl para 111,4°.

Cl 124,3°
111,4° C=O
124,3°
Cl

Em geral, *domínios eletrônicos para ligações múltiplas exercem uma força repulsiva maior sobre domínios eletrônicos adjacentes que os domínios eletrônicos de ligação simples.*

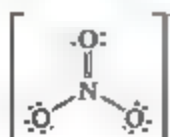
RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que o volume ocupado por um domínio de par de elétrons não ligantes é maior que o volume ocupado por um domínio ligante?

Figura 9.7 Volumes relativos ocupados por domínios eletrônicos ligantes e não ligantes.

Reflita

Uma das estruturas de ressonância para o íon nitrato é:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \| \\ N \\ :\ddot{O}^{\diagup} \quad ^{\diagdown}\ddot{O}: \end{array} \right]^-$$

Os ângulos de ligação nesse íon são de 120°. Essa observação está de acordo com a discussão anterior a respeito do efeito de ligações múltiplas nos ângulos de ligação?

MOLÉCULAS COM CAMADAS DE VALÊNCIA EXPANDIDAS

Átomos do terceiro período em diante podem estar circundados por mais de quatro pares de elétrons. ∞ (Seção 8.7) Moléculas com cinco ou seis domínios eletrônicos ao redor do átomo central têm a geometria molecular baseada na geometria de domínio eletrônico *bipiramidal trigonal* (cinco domínios) ou *octaédrica* (seis domínios) (**Tabela 9.3**).

A geometria de domínio eletrônico mais estável para cinco domínios eletrônicos é a bipiramidal trigonal (duas pirâmides trigonais compartilhando a mesma base). Diferentemente das outras configurações vistas, os domínios eletrônicos em uma bipirâmide trigonal podem ter duas posições geométricas distintas. Dois domínios apontam para *posições axiais*, e três apontam para *posições equatoriais* (**Figura 9.8**). Todo domínio axial faz um ângulo de 90° com qualquer domínio equatorial. Todo domínio equatorial faz um ângulo de 120° com qualquer um dos outros dois domínios equatoriais e um ângulo de 90° com qualquer um dos domínios axiais.

Imagine que uma molécula tem cinco domínios eletrônicos e há um ou mais pares não ligantes. Os domínios dos pares não ligantes ocupam uma posição axial ou equatorial? Para responder essa pergunta, devemos determinar qual localização minimiza a repulsão entre os domínios. A repulsão entre dois domínios é maior quando estão a 90° um do outro, do que quando estão a 120°. Um domínio equatorial está a 90° de apenas dois outros domínios (os domínios axiais), mas um domínio axial está a 90° de outros *três* domínios (os domínios equatoriais). Portanto, um domínio equatorial experimenta uma repulsão menor que um domínio axial. Como os domínios dos pares não ligantes exercem uma repulsão maior do que os pares ligantes, os domínios não ligantes *sempre* ocupam as posições equatoriais em uma bipirâmide trigonal.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o ângulo de ligação formado por um átomo axial, um átomo central e qualquer átomo equatorial?

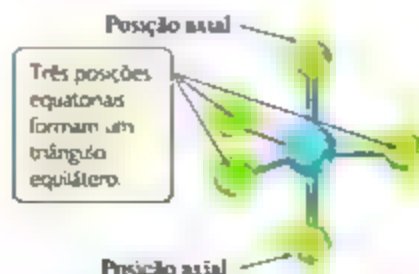
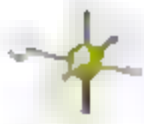



Figura 9.8 Em uma geometria bipiramidal trigonal, existem dois tipos de posições para os outros átomos.

Tabela 9.3 Geometrias dos domínios eletrônicos e geometrias moleculares para moléculas com cinco e seis domínios eletrônicos circundando um átomo central.

Número de domínios eletrônicos	Configuração dos domínios eletrônicos	Domínios ligantes	Domínios não ligantes	Geometria molecular	Exemplo
5	Bipiramidal trigonal	5	0	Bipiramidal trigonal	PCl_5
		4	1	Gangorra	SF_4
		3	2	Forma de T	ClF_3
		2	3	Linear	XeF_2
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica	SF_6
		5	1	Piramidal quadrada	BrF_5
		4	2	Quadrada plana	XeF_4

Reflita

Pode parecer que uma geometria quadrada plana com quatro domínios eletrônicos ao redor de um átomo central seria mais favorável do que uma tetraédrica. Aponte uma razão para a tetraédrica ser a melhor com base nos ângulos entre os domínios eletrônicos.

A geometria de domínio eletrônico mais estável para seis domínios eletrônicos é a *octaédrica*. Um octaedro é um poliedro com seis vértices e oito lados, sendo cada um formado por um triângulo equilátero. Um átomo com seis domínios eletrônicos ao seu redor pode ser visto como se estivesse no centro do octaedro com os domínios eletrônicos apontando na direção dos seis vértices, conforme a Tabela 9.3. Todos os ângulos de ligação são de 90° e os seis vértices são equivalentes. Portanto, se um átomo tem cinco domínios eletrônicos ligantes e um domínio não ligante, podemos colocar esse domínio não ligante em qualquer um dos seis vértices do octaedro. O resultado é sempre uma geometria molecular *piramidal quadrada*. Entretanto, quando temos dois domínios eletrônicos não ligantes, sua repulsão é minimizada ao apontá-los em lados opostos do octaedro, formando, assim, uma geometria molecular *quadrada plana*, como mostra a Tabela 9.3.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.[illegible]

Geometria molecular em moléculas com camadas de valência expandidas

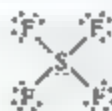
Use o modelo VSEPR para determinar a geometria molecular de (a) SF_4 e (b) IF_5.

SOLUÇÃO

Analise As moléculas são do tipo AB_n com um átomo central no bloco *p*.

Planeje Primeiro vamos representar as estruturas de Lewis e, então, usar o modelo VSEPR para determinar a geometria do domínio eletrônico.

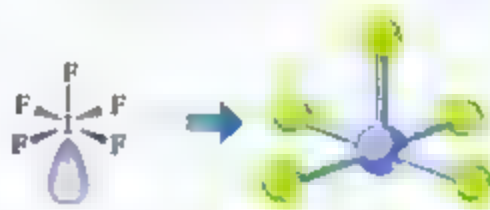
Resolva

(a) A estrutura de Lewis do SF_4 é:

O enxofre tem cinco domínios eletrônicos ao seu redor: quatro ligações S–F e um domínio eletrônico de um par não ligante. Cada domínio aponta para os vértices de uma bipirâmide trigonal. O domínio do par não ligante aponta para uma posição equatorial. As quatro ligações apontam para as quatro posições restantes, resultando em uma geometria molecular que é descrita com forma de gangorra.

186° 116°

Comentário A estrutura observada experimentalmente é mostrada na direita. Podemos inferir que o domínio eletrônico não ligante ocupa uma posição equatorial, como previsto. As ligações axiais e equatoriais S–F estão ligeiramente curvadas, afastando-se do domínio não ligante. Isso sugere que os domínios ligantes são "empurrados" pelo domínio não ligante, que exerce uma força de repulsão maior (Figura 9.7).

(b) A estrutura de Lewis do IF_5 é:

O iodo tem seis domínios eletrônicos ao seu redor, e um deles é não ligante. Portanto, a geometria do domínio eletrônico é octaédrica, com uma posição ocupada por um par não ligante, e a geometria molecular é *piramidal quadrada* (Tabela 9.3).

Comentário Como o domínio não ligante é maior do que os domínios ligantes, prevemos que os quatro átomos de F na base da pirâmide serão empurrados em direção ao átomo de F no topo. Experimentalmente, vemos que o ângulo entre a base de átomos e o F no topo é de 82°, menor que o ângulo ideal de 90° para um octaedro.

Para praticar: exercício 1

Imagine que certa molécula AB_4 tem a geometria molecular quadrada plana. Leia as afirmações a seguir sobre a molécula e escolha a alternativa correta?

(i) A molécula tem quatro domínios eletrônicos em volta do átomo central de A.

(ii) Os ângulos B–A–B entre os vizinhos do átomo de B é de 90°.

(iii) A molécula tem dois pares de elétrons não ligantes no átomo de A.

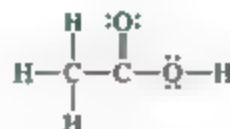
(a) Apenas uma das afirmações está correta.
(b) As afirmações (i) e (ii) estão corretas.
(c) As afirmações (i) e (iii) estão corretas.
(d) As afirmações (ii) e (iii) estão corretas.
(e) Todas as afirmações estão corretas.

Para praticar: exercício 2

Determine o domínio eletrônico e as geometrias moleculares de (a) BrF_3 e (b) SF_5^+.

FORMA DE MOLÉCULAS MAIORES

Apesar de as moléculas e os íons que consideramos conterem apenas um átomo central, o modelo VSEPR pode ser estendido às moléculas mais complexas. Considere a molécula de ácido acético, por exemplo:

$$H{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\overset{:O:}{\overset{\|}{C}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H$$

Podemos usar o modelo VSEPR para prever a geometria de cada átomo:

	$H{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}$	$\overset{:O:}{\overset{\|}{C}}$	$-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H$
Número de domínios eletrônicos	4	3	4
Geometria do domínio eletrônico	Tetraédrica	Trigonal plana	Tetraédrica
Previsão do ângulo de ligação	109,5°	120°	109,5°

O C à esquerda tem quatro domínios eletrônicos (todos ligantes), então, a geometria do domínio eletrônico e a geometria molecular em torno do átomo são tetraédricas. O C central tem três domínios eletrônicos (contando a ligação dupla como apenas um domínio), e faz com que tanto a geometria do domínio eletrônico quanto a geometria molecular sejam trigonais planas. O O à direita tem quatro domínios eletrônicos (dois ligantes e dois não ligantes), então, a geometria do domínio eletrônico é tetraédrica e a geometria molecular é angular. Espera-se que os ângulos de ligação entre o átomo central de C e o átomo de O desviem ligeiramente dos valores ideais 120° e 109,5°, por causa da demanda espacial de múltiplos pares de elétrons ligantes e não ligantes.

Nossa análise da molécula de ácido acético aparece na **Figura 9.9**.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

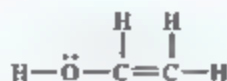
Na estrutura real do ácido acético, espera-se que qual ângulo de ligação seja menor?

Figura 9.9 Geometria do domínio eletrônico e geometria molecular em torno dos três átomos centrais do ácido acético, CH_3COOH.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.3

Determinando ângulos de ligação

Colírios para olhos secos geralmente contêm um polímero solúvel em água chamado *poli(álcool vinílico)*, sendo baseado na molécula orgânica instável do *álcool vinílico*:

```
          H   H
          |   |
H—Ö—C═C—H
```

Determine os valores aproximados dos ângulos de ligação entre H–O–C e O–C–C no álcool vinílico.

SOLUÇÃO

Analise Com base na estrutura de Lewis, devemos determinar os dois ângulos de ligação.

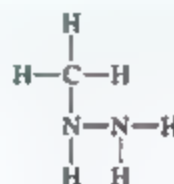
Planeje Para determinar um ângulo de ligação, primeiro definimos o número de domínios eletrônicos que circundam o átomo central da ligação. O ângulo ideal corresponde à geometria do domínio eletrônico em torno do átomo. O ângulo será um pouco comprimido por elétrons não ligantes ou ligações múltiplas.

Resolva Na ligação H–O–C, o átomo de O tem quatro domínios eletrônicos (dois ligantes e dois não ligantes). Portanto, a geometria do domínio eletrônico em volta do O é tetraédrica; isso significa que o seu ângulo ideal seria de 109,5°. O ângulo da ligação H–O–C é um pouco comprimido pelos pares não ligantes, portanto, é esperado que o ângulo seja menor que 109,5°.

Para prever o ângulo da ligação O–C–C, devemos examinar o átomo central do ângulo. Na molécula, há três átomos ligados a esse átomo de C e nenhum par não ligante, por isso tem ao redor dele três domínios eletrônicos. A geometria do domínio eletrônico prevista é trigonal plana, resultando em um ângulo ideal de ligação de 120°. Em razão do tamanho maior do domínio C═C, o ângulo de ligação deverá ser um pouco maior do que 120°.

Para praticar: exercício 1

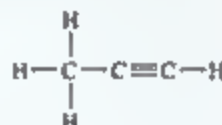
Os átomos do composto metil-hidrazina, CH_6N_2, utilizado como um propulsor de foguete, são conectados da seguinte maneira (observe que os pares isolados não são mostrados):

```
    H
    |
H—C—H
    |
    N—N—H
    |   |
    H   H
```

Quais são os valores ideais para os ângulos das ligações C–N–N e H–N–H, respectivamente?

(a) 109,5° e 109,5°
(b) 109,5° e 120°
(c) 120° e 109,5°
(d) 120° e 120°
(e) Nenhuma das anteriores

Para praticar: exercício 2

Determine os ângulos das ligações H–C–H e C–C–C no *metilacetileno*:

```
    H
    |
H—C—C≡C—H
    |
    H
```

9.3 | GEOMETRIA MOLECULAR E POLARIDADE MOLECULAR

Agora que já temos uma noção das formas que as moléculas adotam e o motivo de elas adotarem essas formas, vamos voltar a um tópico que discutimos na Seção 8.4, chamado *polaridade da ligação e momentos de dipolo*. Conforme vimos, a polaridade da ligação é uma medida de quão uniformemente os elétrons de uma ligação são compartilhados entre dois átomos ligados. Assim como a diferença de eletronegatividade entre dois átomos aumenta, a polaridade da ligação também aumenta. (Seção 8.4) Vimos que o momento de dipolo de uma molécula diatômica é a medida da quantidade de separação de carga presente em uma molécula.

Para uma molécula com mais de dois átomos, *o momento de dipolo depende tanto das polaridades das ligações individuais quanto da geometria da molécula*. Para cada ligação na molécula, consideramos o **dipolo da ligação**, que é o momento de dipolo devido apenas aos dois átomos presentes naquela ligação. Por exemplo, considere a molécula linear CO_2. Conforme a **Figura 9.10**, cada ligação C═O é polar, e como as ligações C═O são idênticas, os dipolos da ligação são iguais em

magnitude. Um gráfico da densidade eletrônica da molécula mostra claramente que as ligações individuais são polares, mas o que podemos dizer do momento de dipolo geral da molécula?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a soma dos dois vetores vermelhos no topo da figura?

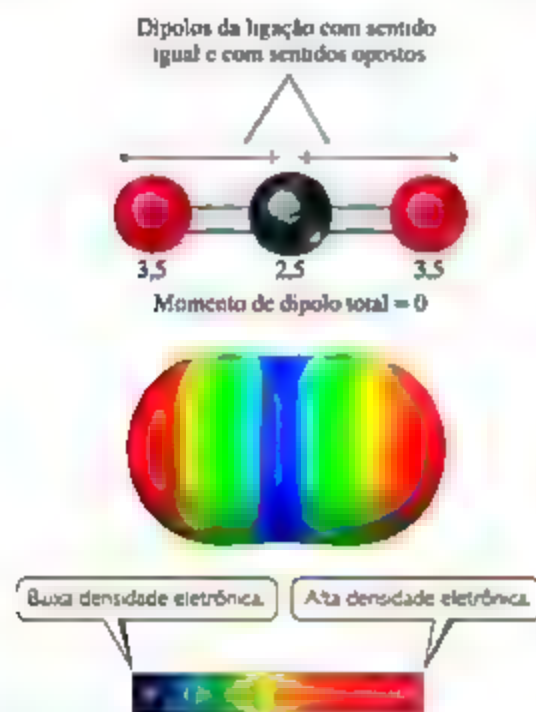



Figura 9.10 CO_2, **uma molécula apolar.** Os números representam os valores de eletronegatividade para esses dois átomos.

Os dipolos da ligação e os momentos de dipolo são ***quantidades vetoriais***, ou seja, ambos têm uma magnitude e uma direção. O momento de dipolo de uma molécula poliatômica representa a soma dos vetores dos seus dipolos de ligação. As magnitudes *e* a direção dos dipolos da ligação devem ser consideradas quando os vetores são somados. Embora os dois dipolos da ligação no CO_2 sejam iguais em magnitude, eles têm direções opostas. Somá-los é o mesmo que somar dois números que são iguais em magnitude, mas com sinais opostos, como 100 + (−100). Os dipolos da ligação, assim como os números, "cancelam" um ao outro. Portanto, o momento de dipolo do CO_2 é zero, mesmo que as ligações individuais sejam polares. A geometria da molécula determina que o momento de dipolo total seja zero, tornando a molécula de CO_2 *apolar*.

Reflita

A molécula O=C=S é linear e tem uma estrutura de Lewis análoga à estrutura do CO_2. Você acha que essa molécula é apolar?

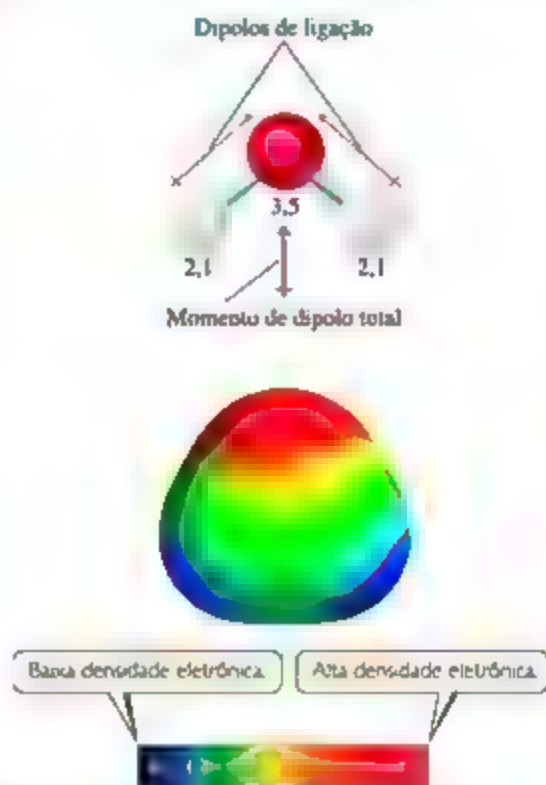



Figura 9.11 H_2O, **uma molécula polar.** Os números representam os valores de eletronegatividade.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.4

Polaridade das moléculas

Determine se essas moléculas são polares ou apolares. (a) BrCl, (b) SO_2, (c) SF_6.

SOLUÇÃO

Analise Com base em três fórmulas moleculares, devemos determinar se as moléculas são polares.

Planeje Uma molécula com apenas dois átomos é polar se os átomos diferem em eletronegatividade. Já a polaridade de uma molécula com três ou mais átomos depende tanto da geometria molecular quanto das polaridades das ligações individuais. Por isso, devemos representar a estrutura de Lewis de cada molécula com três ou mais átomos e determinar sua geometria molecular. Em seguida, baseamos-nos nos valores de eletronegatividade para determinar a direção das ligações dipolares. Por último, verificamos se os dipolos da ligação se cancelam para que tenhamos uma

molécula apolar ou se eles se reforçam, resultando em uma molécula polar.

Resolva

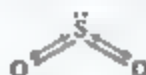
(a) O cloro é mais eletronegativo que o bromo. Todas as moléculas diatômicas com ligações polares são moléculas polares. Consequentemente, o BrCl é polar, com o cloro carregando a carga parcial negativa:

Br—Cl

O momento de dipolo do BrCl medido é $\mu = 0{,}57$ D.

(b) Como o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, o SO_2 tem ligações polares. As três formas de ressonância podem ser escritas do seguinte modo:

:Ö—S̈=Ö: ⟷ :Ö=S̈—Ö: ⟷ :Ö=S̈=Ö:

Para cada uma dessas, o modelo VSEPR prevê uma geometria molecular angular. Uma vez que a molécula é angular, os dipolos das ligações não se cancelam e a molécula é polar:

Experimentalmente, o momento de dipolo do SO_2 é $\mu = 1{,}63$ D.

(c) O flúor é mais eletronegativo que o enxofre, portanto os dipolos das ligações apontam em direção ao flúor. Para que fique mais claro, apenas um dipolo S–F é mostrado. As seis ligações S–F são organizadas em octaedros, que ficam em torno do enxofre central:

Uma vez que a geometria molecular do octaedro é simétrica, os dipolos da ligação se cancelam e a molécula é apolar, isso significa que $\mu = 0$.

Para praticar: exercício 1

Considere uma molécula AB_3, na qual A e B têm eletronegatividades diferentes. Sabe-se que a molécula tem um momento de dipolo total igual a zero. Quais dessas geometrias moleculares a molécula pode ter? (a) Piramidal trigonal (b) Trigonal plana (c) Em forma de T (d) Tetraédrica (e) Mais de uma das opções anteriores.

Para praticar: exercício 2

Determine se as moléculas a seguir são polares ou apolares. (a) SF_4, (b) $SiCl_4$

Agora, vamos considerar o H_2O, uma molécula angular com duas ligações polares (**Figura 9.11**). Mais uma vez, as duas ligações são idênticas e os dipolos das ligações são iguais em magnitude. Entretanto, como a molécula é angular, os dipolos da ligação não se opõem diretamente uns aos outros e, portanto, não se cancelam. Assim, a molécula de H_2O tem um momento de dipolo total diferente de zero ($\mu = 1{,}85$ D), sendo uma molécula *polar*. O átomo de oxigênio carrega uma carga parcial negativa e cada átomo de hidrogênio tem uma carga parcial positiva, como ilustrado no modelo de densidade eletrônica.

A **Figura 9.12** ilustra alguns exemplos de moléculas polares e apolares, todas com ligações polares. As moléculas nas quais o átomo central é simetricamente circundado por átomos idênticos (BF_3 e CCl_4) são apolares. Para moléculas AB_n, nas quais todos os átomos de B são iguais, algumas formas simétricas — linear (AB_2), trigonal plana (AB_3), tetraédrica (AB_4), bipiramidal trigonal (AB_5) e octaédrica (AB_6) — devem levar a moléculas apolares, mesmo que as ligações individuais sejam polares.

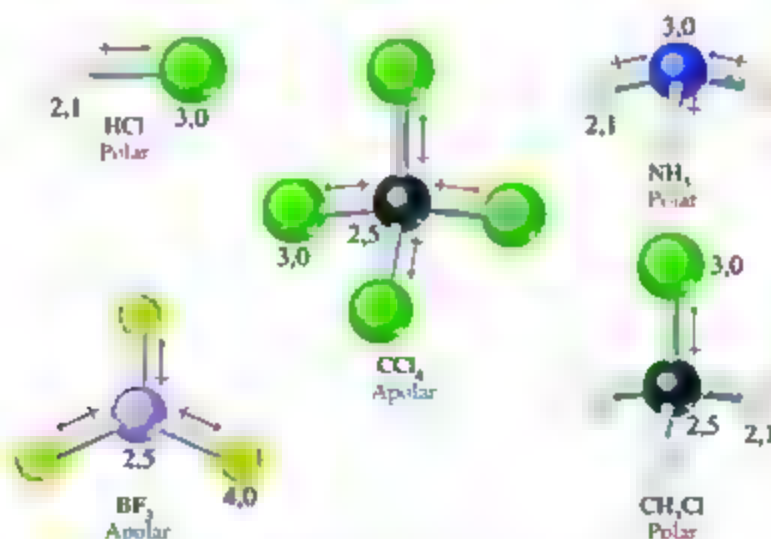



Figura 9.12 **Moléculas polares e apolares com ligações polares.** Os números representam os valores de eletronegatividade.

9.4 | LIGAÇÃO COVALENTE E SOBREPOSIÇÃO ORBITAL

O modelo VSEPR fornece um meio simples para prever as geometrias moleculares, mas não explica por que as ligações entre os átomos são formadas. Desenvolvendo teorias sobre ligações covalentes, os químicos abordaram o problema por outro ponto de vista, utilizando a mecânica quântica. Como podemos usar os orbitais atômicos para explicar a ligação, levando em conta a geometria molecular? A união entre a noção de Lewis das ligações entre os pares de elétrons e a ideia dos orbitais atômicos leva a um modelo de ligação química, chamado **teoria da ligação de valência**, na qual pares de elétrons ligantes se concentram nas regiões entre os átomos, e os pares de elétrons não ligantes ficam em regiões específicas no espaço. Estendendo essa abordagem para incluir os modos pelos quais os orbitais atômicos podem se misturar uns aos outros, temos uma imagem explicativa que corresponde ao modelo VSEPR.

Na teoria de Lewis, uma ligação covalente se forma quando os átomos compartilham os seus elétrons, porque o compartilhamento concentra a densidade eletrônica entre os núcleos. Na teoria da ligação de valência, vemos que o acúmulo de densidade eletrônica entre os dois núcleos ocorre quando um orbital atômico de valência de um dos átomos compartilha espaço, ou se *sobrepõe*, com o orbital atômico de outro átomo. A sobreposição de orbitais permite que dois elétrons de *spin* oposto compartilhem o espaço entre os núcleos, formando uma ligação covalente.

A **Figura 9.13** apresenta três exemplos de como a teoria da ligação de valência descreve a ligação entre dois átomos para formar uma molécula. No exemplo da formação do H_2, cada átomo de hidrogênio tem um único elétron no orbital 1*s*. À medida que os orbitais se sobrepõem, a densidade eletrônica se concentra entre os dois núcleos. Como os elétrons são simultaneamente atraídos na região de sobreposição por ambos os núcleos, eles unem os átomos e formam uma ligação covalente.

A ideia de que a sobreposição de orbitais produz uma ligação covalente se aplica igualmente bem a outras moléculas. Por exemplo, no HCl, o cloro tem a configuração eletrônica $[Ne]3s^23p^5$. Todos os orbitais de valência do cloro estão preenchidos, exceto um dos orbitais 3*p*, que possui um único elétron. Esses pares de elétrons 3*p* emparelham com o elétron 1*s* do H para formar a ligação covalente no HCl (Figura 9.13). Como os outros dois orbitais 3*p* do cloro já estão preenchidos com um par de elétrons, eles não participam da ligação com o hidrogênio. Da mesma forma, podemos explicar a ligação covalente no Cl_2 em termos da sobreposição do orbital 3*p* parcialmente preenchido de um átomo de Cl com o orbital 3*p* parcialmente preenchido do outro átomo.

Existe sempre uma distância ideal entre os dois núcleos em qualquer ligação covalente. A **Figura 9.14** ilustra como a energia potencial de um sistema formado por dois átomos de H varia à medida que os átomos se ligam para formar uma molécula H_2. Quando os átomos estão infinitamente distantes, eles não percebem a presença um do outro, fazendo com que a energia se aproxime de zero. À medida que a distância entre os átomos diminui, a sobreposição entre seus orbitais 1*s* aumenta. Em razão do resultante aumento da densidade eletrônica entre os núcleos, a energia potencial do sistema diminui. Isto é, a força da ligação aumenta, como mostra a diminuição na energia potencial do sistema. Entretanto, a Figura 9.14 também mostra que a energia aumenta drasticamente quando a distância entre os dois núcleos de hidrogênio é menor do que 0,74 Å. O aumento na energia potencial do sistema, que se torna significativo em pequenas distâncias internucleares, deve-se, principalmente, à repulsão eletrostática entre os núcleos. A distância internuclear no vale da curva de energia potencial (nesse exemplo, em 0,74 Å) corresponde ao comprimento da ligação da molécula. A energia potencial nesse vale corresponde à força da ligação. Dessa maneira, o comprimento de ligação observado é a distância na qual as forças de atração entre cargas diferentes (elétrons e núcleos) são equilibradas por forças repulsivas entre cargas iguais (elétron–elétron e núcleo–núcleo).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

De que maneira a ideia de sobreposição explica por que o comprimento da ligação no HCl é maior que da ligação no H_2?

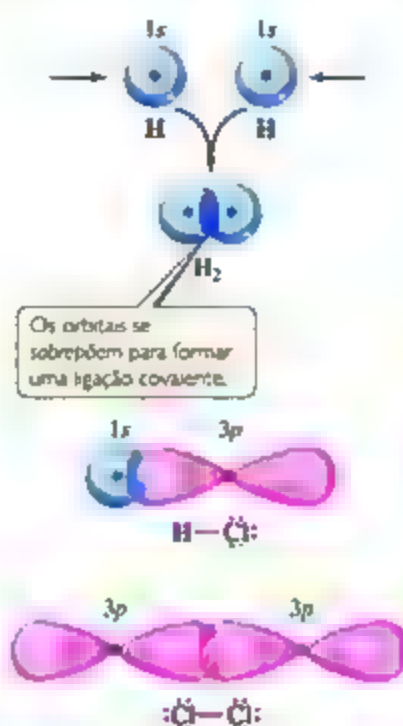



Figura 9.13 Ligações covalentes no H_2, no HCl e no Cl_2 resultantes da sobreposição dos orbitais atômicos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Na parte esquerda da curva, a energia potencial é maior que zero. O que faz com que isso aconteça?

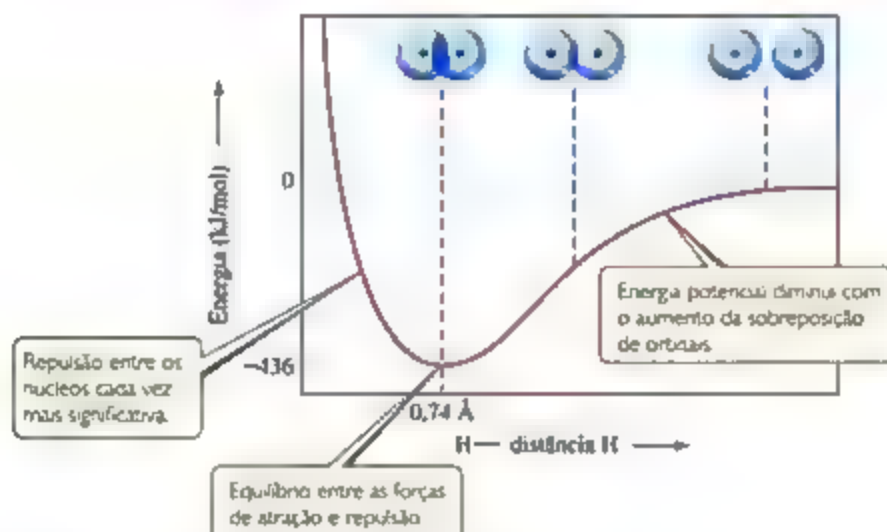



Figura 9.14 Formação da molécula de H_2 à medida que os orbitais atômicos se sobrepõem.

9.5 | ORBITAIS HÍBRIDOS

O modelo VSEPR, simples como é, faz um excelente trabalho em prever a forma das moléculas, apesar de não ter nenhuma relação óbvia com o preenchimento e com os formatos dos orbitais atômicos. Por exemplo, gostaríamos de entender como explicar a configuração tetraédrica das ligações C–H no metano com relação aos orbitais 2*s* e 2*p* do átomo central de carbono, que não são voltadas para os vértices do tetraedro. Como podemos conciliar a noção de que ligações covalentes são formadas a partir da sobreposição dos orbitais atômicos com as geometrias moleculares originadas do modelo VSEPR?

Para começar, vamos relembrar que os orbitais atômicos são funções matemáticas resultantes do modelo mecânico-quântico para a explicar a estrutura atômica. ∞ (Seção 6.5) Para explicar as geometrias moleculares, consideramos frequentemente que os orbitais atômicos de um átomo (geralmente o átomo central) se misturam para formar novos orbitais, chamados **orbitais híbridos**. O formato de qualquer orbital híbrido é diferente dos formatos dos orbitais atômicos originais. O processo de misturar orbitais atômicos é uma operação matemática denominada **hibridização**. O número total de orbitais atômicos presentes em um átomo permanece constante, de modo que o número de orbitais híbridos presentes em um átomo é igual ao número de orbitais atômicos que são misturados.

Ao examinarmos os tipos comuns de hibridização, observe a conexão entre o tipo de hibridização e algumas das geometrias moleculares previstas pelo modelo VSEPR: linear, angular, trigonal plana e tetraédrica.

ORBITAIS HÍBRIDOS *sp*

Para ilustrar esse processo de hibridização, considere a molécula do BeF_2, que apresenta a seguinte estrutura de Lewis:

:F̤̈—Be—F̤̈:

O modelo VSEPR prevê corretamente que o BeF_2 é linear, com duas ligações Be–F idênticas. Desse modo, como podemos usar a teoria de ligação de valência para descrever essa ligação? A configuração eletrônica do F ($1s^2 2s^2 2p^5$) indica um elétron desemparelhado no orbital 2*p*. Esse elétron pode ser emparelhado com um elétron desemparelhado do Be, para formar uma ligação covalente polar. Entretanto, quais orbitais no átomo de Be se sobrepõem com os do átomo de F para formar as ligações Be–F?

O diagrama do orbital de um átomo de Be no estado fundamental é:

Como não há elétrons desemparelhados, o átomo de Be em seu estado fundamental não pode ser ligado a nenhum átomo de flúor. Entretanto, o átomo de Be pode formar duas ligações "promovendo" um dos elétrons do orbital 2*s* para o 2*p*.

Agora, o átomo de Be tem dois elétrons desemparelhados, podendo formar duas ligações covalentes polares com átomos de F. Entretanto, as duas ligações não seriam idênticas, pois o orbital 2*s* do Be seria usado para formar uma das ligações e o orbital 2*p* seria usado para formar a outra. Portanto, embora a promoção de um elétron permita que duas ligações Be–F sejam formadas, ainda não explicamos a estrutura do BeF_2.

Podemos resolver esse dilema "misturando" os orbitais 2*s* com um orbital 2*p* para gerar dois novos orbitais, conforme a **Figura 9.15**. Assim como os orbitais *p*, cada novo orbital tem dois lobos. Entretanto, ao contrário do orbital *p*, um lobo é bem maior que o outro. Os dois novos orbitais são idênticos em formato, mas seus lobos maiores apontam em direções opostas. Esses dois novos orbitais, coloridos de roxo na Figura 9.15, são orbitais híbridos. Como hibridizamos um orbital *s* e um *p*, chamamos cada híbrido de orbital híbrido *sp*. *De acordo com o modelo de ligação de valência, uma configuração linear de domínio eletrônico implica uma hibridização* sp.

Para o átomo de Be no BeF_2, escrevemos o diagrama de orbital para formar dois orbitais híbridos *sp* da seguinte maneira:

Os elétrons nos orbitais híbridos *sp* podem formar ligações com os dois átomos de flúor (**Figura 9.16**). Uma vez que os orbitais híbridos *sp* são equivalentes, mas apontam em direções opostas, o BeF_2 tem duas ligações idênticas e geometria linear. Usamos um dos orbitais 2*p* para a hibridização, deixando livres os dois orbitais atômicos 2*p* restantes do Be que permanecem não hibridizados. Lembre-se de que cada átomo de flúor tem outros dois orbitais atômicos *p* de valência, cada um contendo um par de elétrons não ligantes. Esses orbitais atômicos não foram exibidos na Figura 9.16 para simplificar a ilustração.

Reflita

Qual é a orientação de dois orbitais *p* não hibridizados em Be com relação às duas ligações Be–F?

ORBITAIS HÍBRIDOS sp^2 E sp^3

Sempre que misturamos um certo número de orbitais atômicos, temos como resultado o mesmo número de orbitais híbridos. Todo orbital híbrido é equivalente aos outros, mas aponta para direções diferentes. Desse modo, misturar um orbital atômico 2*s* e um 2*p* produz dois orbitais híbridos *sp* equivalentes, que apontam para direções opostas (Figura 9.15). Outras combinações de orbitais atômicos também podem ser hibridizadas para que diferentes geometrias sejam obtidas. Por exemplo, no BF_3, misturar os orbitais atômicos 2*s* e dois dos orbitais atômicos 2*p* produz três orbitais híbridos sp^2 (pronuncia-se "*s*-*p*-dois") equivalentes (**Figura 9.17**).

Os três orbitais híbridos sp^2 estão no mesmo plano, a 120° um do outro. Eles são utilizados para fazer três ligações equivalentes com três átomos de flúor, produzindo a geometria molecular trigonal plana do BF_3. Observe que um orbital atômico 2*p* não preenchido permanece não

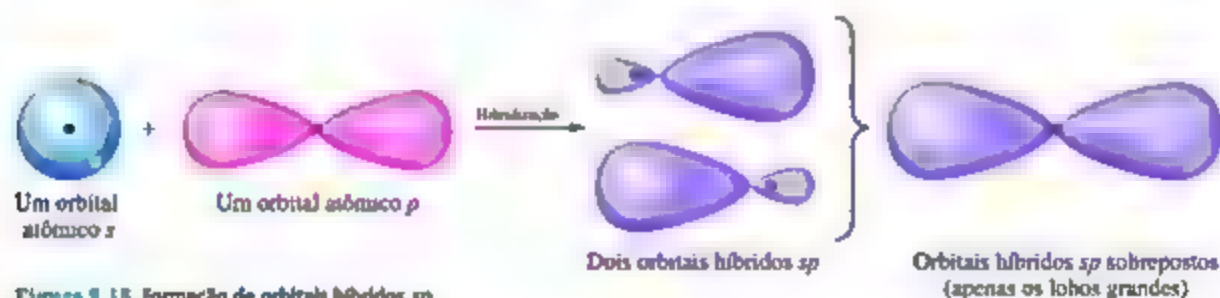



Figura 9.15 Formação de orbitais híbridos *sp*.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que é aceitável considerar apenas os lobos grandes dos orbitais híbridos de Be na ligação com F?

Figura 9.16 Formação de duas ligações equivalentes Be–F no BeF_2.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o ângulo formado entre os lobos dos três orbitais híbridos sp^2?

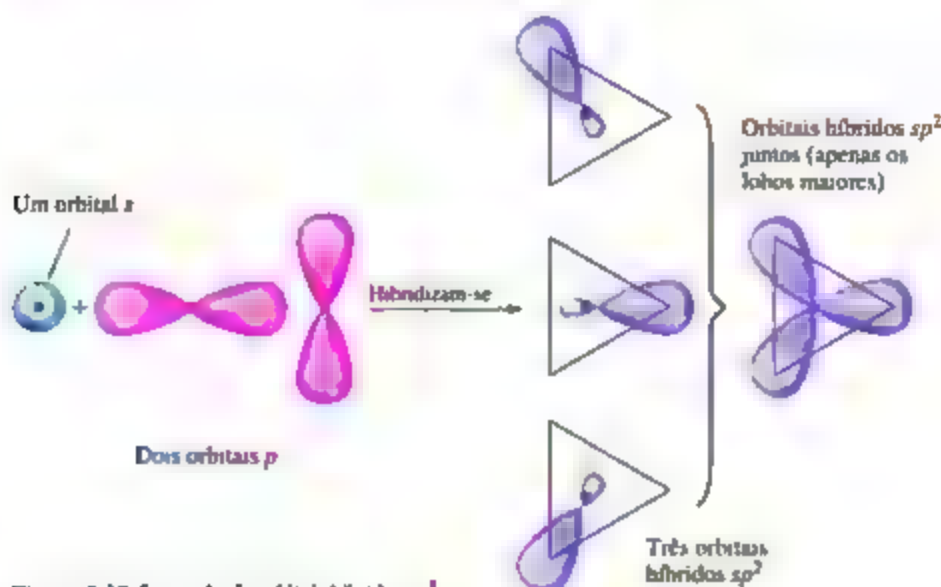



Figura 9.17 Formação de orbitais híbridos sp^2.

hibridizado, está orientado perpendicularmente ao plano definido pelos três orbitais híbridos sp^2, com um lobo acima e um abaixo do plano. Esse orbital não hibridizado será importante quando discutirmos ligações duplas na Seção 9.6.

Um orbital atômico *s* pode ser misturado com todos os três orbitais atômicos *p* na mesma subcamada. Por exemplo, o átomo de carbono no CH_4 forma quatro ligações equivalentes com os quatro átomos de hidrogênio. Prevemos esse processo como resultado de uma mistura entre os orbitais atômicos 2*s* e os três orbitais atômicos 2*p* do carbono para criar quatro orbitais híbridos sp^3 (pronuncia-se "*s*-*p*-três") equivalentes. Cada orbital híbrido sp^3 tem um lobo maior que aponta em direção a um dos vértices de um tetraedro (**Figura 9.18**). Esses orbitais híbridos podem ser utilizados para formar uma ligação de dois elétrons pela sobreposição com os orbitais atômicos de outro átomo, como o H. Usando a teoria de ligação de valência, podemos descrever a ligação no CH_4 como uma sobreposição de quatro orbitais híbridos sp^3 equivalentes no C com um orbital 1*s* dos quatro átomos de H para formar quatro ligações equivalentes.

Reflita

Em um átomo hibridizado sp^2, vimos que havia um orbital 2*p* não hibridizado. Quantos orbitais 2*p* não hibridizados restam em um átomo com orbitais híbridos sp^3?

A ideia da hibridização também é usada para descrever a ligação de moléculas que contêm pares de elétrons não ligantes. Por exemplo, no H_2O, a geometria do domínio eletrônico em torno do átomo do O central é quase tetraédrica (**Figura 9.19**). Dessa maneira, os quatro pares de elétrons podem ser visualizados ocupando orbitais híbridos sp^3. Dois dos orbitais híbridos são ocupados por pares de elétrons não ligantes e os outros dois formam ligações com os átomos de hidrogênio.

MOLÉCULAS HIPERVALENTES

Até este momento, a nossa discussão sobre a hibridização envolveu apenas elementos do segundo período, especificamente o carbono, o nitrogênio e o oxigênio. Os elementos do terceiro período em diante introduzem um novo conceito, pois, em muitos dos compostos que eles formam, esses elementos são hipervalentes — têm mais de um octeto de elétrons em torno do átomo central. (Seção 8.7) Na Seção 9.2, estudamos que o modelo VSEPR funciona bem para prever as geometrias de moléculas hipervalentes, a exemplo de: PCl_5, SF_6 e BrF_5. No entanto, podemos estender o uso dos orbitais híbridos para descrever a ligação nessas moléculas? Resumindo, a resposta para essa pergunta é que seria melhor *não* usar orbitais híbridos em moléculas hipervalentes, como discutiremos em breve.

O modelo de ligação de valência que desenvolvemos para os elementos do segundo período funciona bem para compostos de elementos do terceiro período, desde que não tenhamos mais do que um octeto de elétrons nos orbitais da camada de valência. Por exemplo, é adequado discutir a ligação que ocorre no PF_3 ou no H_2S em relação aos orbitais híbridos *s* e *p* no átomo central.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual dos orbitais *p* você acredita que contribui mais na mistura que vai gerar o orbital híbrido sp^3, localizado à extrema direita da segunda fileira da figura?

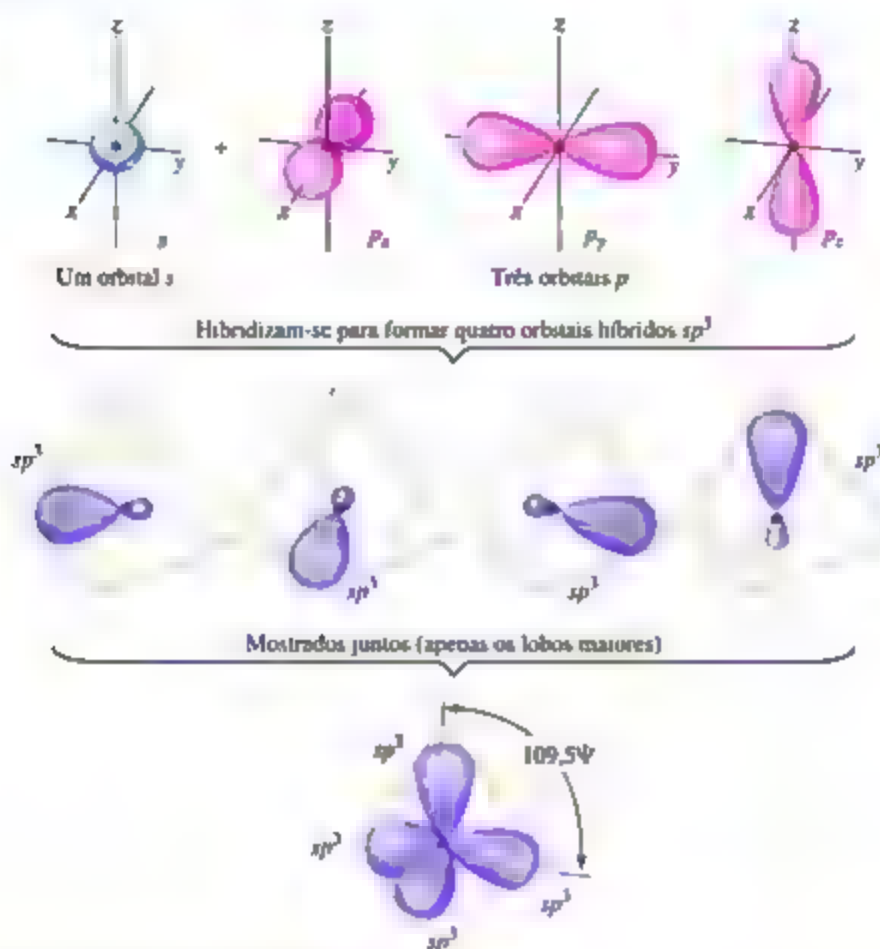



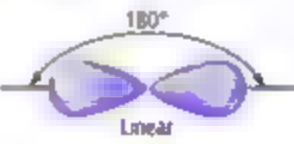
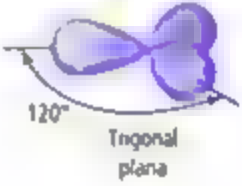
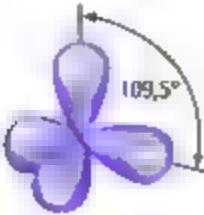
Figura 9.18 Formação de orbitais híbridos sp^3.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Faz diferença qual dos dois orbitais híbridos sp^3 são usados para se ligar aos dois pares eletrônicos não ligantes?

Figura 9.19 Descrição de um orbital híbrido de H_2O.

Para compostos com mais de um octeto, podemos imaginar como seria aumentar o número de orbitais híbridos formados mediante a inclusão de orbitais da camada de valência *d*. Por exemplo, para o SF_6, podemos imaginar como seria misturar dois orbitais 3*d* de enxofre além do 3*s* e três orbitais 3*p* para totalizar seis orbitais híbridos. Entretanto, os orbitais 3*d* do enxofre são substancialmente mais energéticos que os orbitais 3*s* e 3*p*, então, a quantidade de energia necessária para formar os seis orbitais híbridos é maior que a quantidade liberada na formação das ligações dos seis átomos de flúor. Cálculos teóricos sugerem que os orbitais 3*d* do enxofre não participam de forma significativa na ligação entre o enxofre e os seis átomos de flúor, e que não seria válido descrever a ligação no SF_6 usando seis orbitais híbridos. O modelo de ligação mais detalhado, necessário para discutir a ligação no SF_6 e em outras moléculas hipervalentes, exige um detalhamento além do escopo de um livro de química geral. Felizmente, o modelo VSEPR, que explica as propriedades geométricas de tais moléculas utilizando a repulsão eletrostática, prevê de maneira eficaz a geometria dessas moléculas.

Essa discussão remete aos modelos científicos que não representam a realidade, mas um a tentativa de descrever aspectos da realidade que tivemos a possibilidade de medir, a exemplo das distâncias da ligação, as energias da ligação, as geometrias moleculares etc. Um modelo funciona até certo ponto, como no caso dos orbitais híbridos. O modelo dos orbitais híbridos para elementos do segundo período tem se mostrado muito útil e é parte essencial de toda e qualquer discussão sobre ligação e geometria molecular em química orgânica. No entanto, quando se trata de moléculas como a de SF_6, encontramos limitações no modelo.

RESUMO DOS ORBITAIS HÍBRIDOS

Em resumo, os orbitais híbridos proporcionam um modelo adequado para ser usado em teorias de ligação de valência que descrevem ligações covalentes em moléculas com um octeto de elétrons ou menos em volta de seu átomo central, e no qual a geometria molecular está de acordo com a geometria do domínio eletrônico prevista no modelo VSEPR. Enquanto o conceito de orbitais híbridos tem um valor de previsão limitado, quando conhecemos a geometria do domínio eletrônico, podemos empregar a hibridização para descrever os orbitais atômicos usados na ligação com o átomo central.

As etapas a seguir permitem-nos descrever os orbitais híbridos usados por um átomo nas ligações:

1. Represente a *estrutura de Lewis* para a molécula ou o íon.
2. Use o modelo VSEPR para determinar a geometria do domínio eletrônico em torno do átomo central.
3. Especifique quais são os *orbitais híbridos* necessários para acomodar os pares de elétrons, com base nas configurações geométricas desses orbitais (**Tabela 9.4**).

Tabela 9.4 Configurações geométricas características de conjuntos de orbitais híbridos.

Conjunto de orbital atômico	Conjunto de orbitais híbridos	Geometria	Exemplo
s,p	Dois *sp*	180° Linear	BeF_2, $HgCl_2$
s,p,p	Três sp^2	120° Trigonal plana	BF_3, SO_3
s,p,p,p	Quatro sp^3	109,5° Tetraédrica	CH_4, NH_3, H_2O, NH_4^+

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.6

Descrição da hibridização de um átomo central

Descreva a hibridização do orbital em torno de um átomo central no NH_2^-.

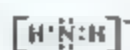
SOLUÇÃO

Analise Com base na fórmula química de um ânion poliatômico, devemos descrever o tipo de orbital híbrido em torno do átomo central.

Planeje Para determinar a hibridização no átomo central, devemos conhecer a geometria do domínio eletrônico ao seu redor. Assim, representamos a estrutura de Lewis para determinar o número de domínios eletrônicos ao redor do átomo central. A hibridização está de acordo com o número e a geometria dos domínios eletrônicos em torno do átomo central, como previsto no modelo VSEPR.

Resolva

A estrutura de Lewis é

$$[H:\ddot{\underset{..}{N}}:H]^-$$

Como existem quatro domínios eletrônicos em torno do N, a geometria do domínio eletrônico é tetraédrica. A hibridização que resulta em uma geometria de domínio eletrônico tetraédrica é a sp^3 (Tabela 9.4). Dois dos orbitais híbridos sp^3 contêm pares de elétrons não ligantes e os outros dois são utilizados para fazer ligações com os átomos de hidrogênio.

Para praticar: exercício 1

Para qual das seguintes moléculas ou íons a descrição a seguir se aplica? "A ligação pode ser explicada ao utilizar um conjunto de orbitais híbridos sp^2 no átomo central, com um dos orbitais híbridos com um par de elétrons não ligante"
(a) CO_2 (b) H_2S (c) O_3 (d) CO_3^{2-} (e) Mais de uma das alternativas está correta.

Para praticar: exercício 2

Determine a geometria do domínio eletrônico e a hibridização do átomo central no SO_3^{2-}.

Esses passos estão ilustrados na **Figura 9.20**, que mostra como ocorre a hibridização do N no NH_3.

9.6 | LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

Nas ligações covalentes vistas até o momento, a densidade eletrônica está concentrada em torno da linha que conecta os dois núcleos (*eixo internuclear*). Esta linha passa pelo meio da região de sobreposição, formando um tipo de ligação covalente, chamada **ligação sigma** (σ). A sobreposição de dois orbitais *s* no H_2, a sobreposição dos orbitais *s* e *p* no HCl, a sobreposição de dois orbitais *p* no Cl_2 (ilustradas na Figura 9.13) e a sobreposição de um orbital *p* e de um orbital híbrido *sp* no BeF_2 (Figura 9.16) são ligações σ.

Para descrever as ligações múltiplas, devemos considerar um segundo tipo de ligação, que é resultado da sobreposição de dois orbitais *p* orientados perpendicularmente ao eixo internuclear (**Figura 9.21**). A sobreposição lateral dos orbitais *p* produz a **ligação pi** (π). Na ligação π, a região de sobreposição está acima e abaixo do eixo

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como poderíamos modificar a figura se estivéssemos lidando com o PH_3, em vez de com o NH_3?

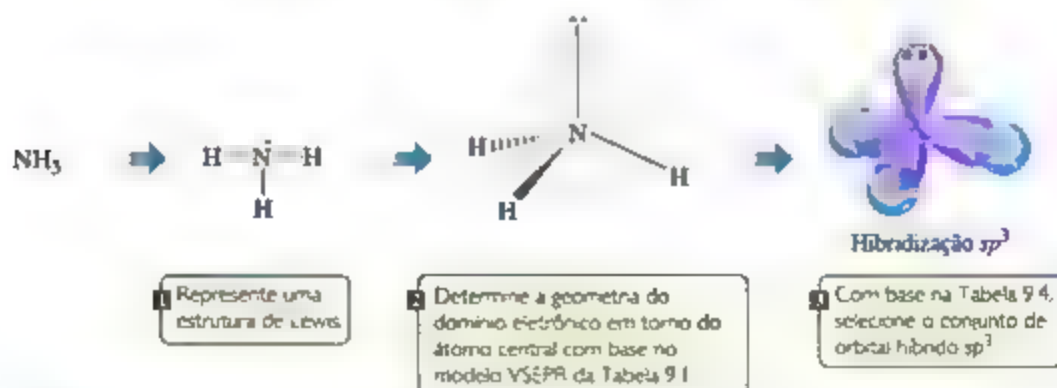



Figura 9.20 Descrição dos orbitais híbridos de ligação no NH_3. Observe a comparação com a Figura 9.6. Aqui, focamos os orbitais híbridos que fazem ligações e consideram os pares eletrônicos não ligantes.

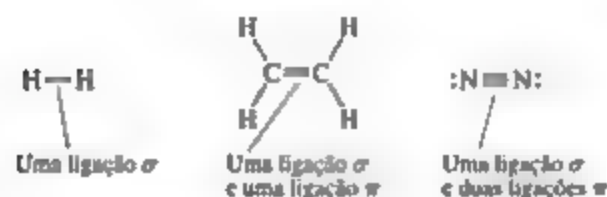
Figura 9.21 Comparação entre as ligações σ e π. Observe que as duas regiões de sobreposição na ligação π, acima e abaixo do eixo internuclear, constituem uma ligação simples π.

internuclear. Diferentemente da ligação σ, em uma ligação π, a densidade eletrônica não está concentrada no eixo internuclear. Embora não esteja evidente na Figura 9.21, a orientação lateral dos orbitais p em uma ligação π torna a sobreposição mais fraca. Isso normalmente faz com que as ligações π sejam mais fracas que as ligações σ.

Em quase todos os casos, uma ligação simples representa uma ligação σ. Uma ligação dupla consiste em uma ligação σ mais uma ligação π, e uma ligação tripla é uma ligação σ mais duas ligações π:

H—H — Uma ligação σ

$H_2C{=}CH_2$ — Uma ligação σ e uma ligação π

:N≡N: — Uma ligação σ e duas ligações π

Para ver como essas ideias são usadas, podemos considerar o etileno (C_2H_4), que tem uma ligação dupla C=C. Conforme ilustrado pelo modelo de bola e vareta na **Figura 9.22**, os três ângulos de ligação em cada carbono são de aproximadamente 120°, sugerindo que cada átomo de carbono usa orbitais híbridos sp^2 (Figura 9.17) para formar as ligações σ com os outros carbonos e com os dois hidrogênios. Como o carbono tem quatro elétrons de valência, depois da hibridização sp^2, um elétron de cada carbono permanece no orbital $2p$ *não hibridizado*. Observe que esse orbital $2p$ não hibridizado é diretamente perpendicular ao plano com três orbitais sp^2 hibridizados.

Agora, vamos percorrer as etapas para construir as ligações na molécula de etileno. Cada orbital híbrido sp^2 presente em um átomo de carbono contém um elétron. A **Figura 9.23** mostra como podemos visualizar primeiro a formação da ligação σ C–C pela sobreposição de dois orbitais híbridos sp^2, cada um em um átomo de carbono. Dois elétrons são usados na formação da ligação σ C–C. Em seguida, a ligação σ C–H é formada ao se sobrepor ao orbital híbrido sp^2 restante no átomo C com um orbital $1s$ em cada átomo H. Usamos mais oito elétrons para formar as ligações C–H. Assim, 10 dos 12 elétrons de valência da molécula C_2H_4 são utilizados para formar cinco ligações σ.

Os dois elétrons de valência permanecem nos orbitais $2p$ não hibridizados, sendo um elétron em cada carbono. Os dois orbitais podem se sobrepor um ao outro lateralmente, conforme a Figura 9.23. A densidade eletrônica resultante está concentrada acima e abaixo da ligação C–C existente: uma ligação π (Figura 9.21). Portanto, a ligação dupla C=C no etileno consiste em uma ligação σ e uma ligação π.

Muitas vezes, referimo-nos aos orbitais atômicos $2p$ não hibridizados de um átomo hibridizado sp^2 como um **orbital p_π** ("pê-pi"), porque ele é um orbital p que pode ser envolvido na formação de uma ligação π. Assim, a ligação π de dois elétrons do etileno é formada pela sobreposição de dois orbitais p_π, sendo um em cada átomo de C, e cada um acomodando um elétron. Lembre-se de que a formação de uma ligação π envolve uma sobreposição "lateral" do orbital p_π, em comparação a uma sobreposição frontal como a que ocorre na ligação σ C–C e C–H.

Embora não possamos observar experimentalmente a ligação π de maneira direta (tudo o que podemos observar é o posicionamento dos átomos), a estrutura do etileno fornece uma forte evidência da sua presença. Primeiro, o comprimento da ligação C–C no etileno (1,34 Å) é menor do que em compostos com ligação simples C–C (1,54 Å), consistente com a presença de uma ligação dupla C=C mais forte. Em segundo lugar, todos os seis átomos de C_2H_4 estão no mesmo plano. Os orbitais p_π em cada átomo de C que fazem a ligação π podem atingir uma boa sobreposição somente quando os dois fragmentos CH_2 estão no mesmo plano. Como as ligações π podem conferir rigidez à molécula, é necessário que porções dessa molécula sejam planas.

Figura 9.22 Geometria molecular trigonal plana do etileno. A ligação dupla é formada por uma ligação σ C–C e uma ligação π C–C.

Reflita

A molécula chamada *diazina* tem a fórmula N_2H_2 e a seguinte estrutura de Lewis

$$H-\ddot{N}=\ddot{N}-H$$

Você espera que a diazina seja uma molécula linear (com todos os quatro átomos na mesma linha)? Se não, você espera que a molécula seja plana (com todos os quatro átomos no mesmo plano)?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que é importante que os orbitais híbridos sp^2 dos dois átomos de carbono estejam no mesmo plano?

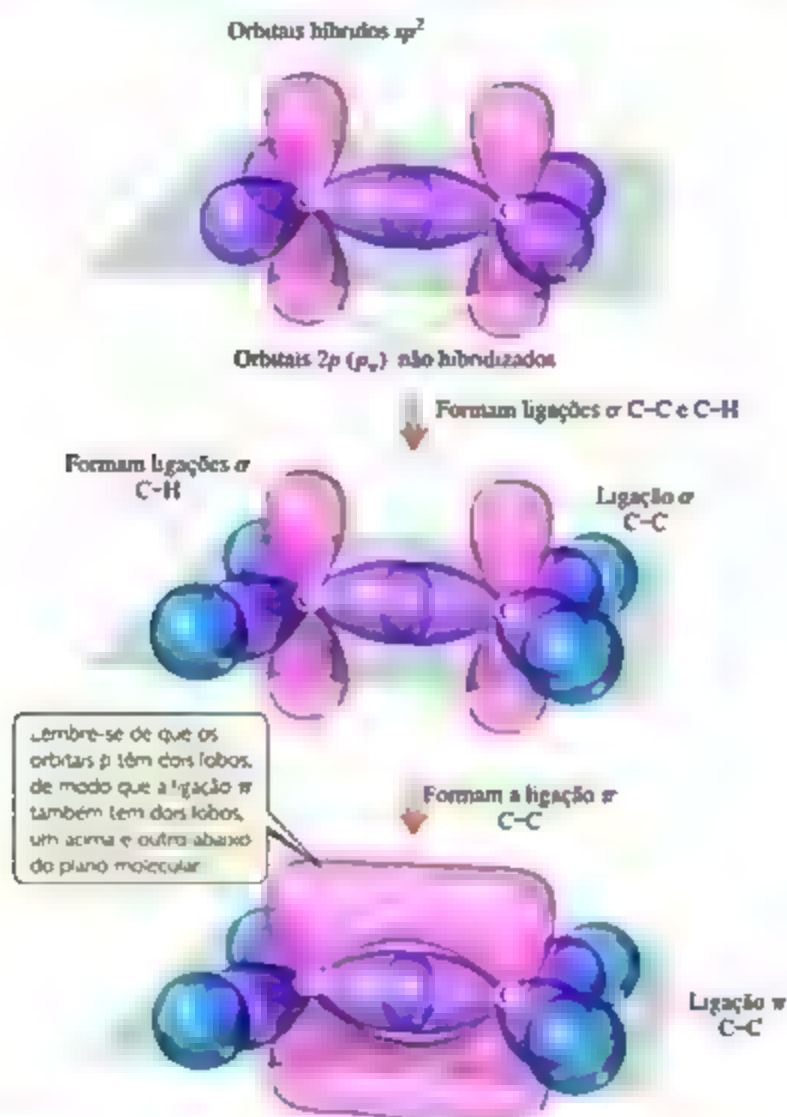



Figura 9.23 **Estrutura orbital do etileno, C_2H_4.**

Ligações triplas também podem ser explicadas utilizando orbitais híbridos. Por exemplo, o acetileno (C_2H_2) é uma molécula linear com uma ligação tripla: H–C≡C–H. A geometria molecular sugere que cada átomo de carbono utiliza um orbital híbrido *sp* para formar uma ligação σ com os outros carbonos e um hidrogênio. Assim, cada átomo de carbono tem dois orbitais $2p$ não hibridizados, com ângulo adequado, um em relação ao outro e com o eixo do conjunto *sp* híbrido (**Figura 9.24**). Dessa forma, temos *dois* orbitais p_π remanescentes em um átomo de carbono *sp* hibridizado. Esses orbitais p_π se sobrepõem para formar um par de ligações π. Assim, uma ligação tripla no acetileno consiste em uma ligação σ e duas ligações π.

Embora seja possível fazer uma ligação π a partir de orbitais *d*, as únicas ligações π que vamos considerar são aquelas formadas pela sobreposição dos orbitais *p*. Essas ligações π podem ser formadas somente se os orbitais *p* não hibridizados estiverem presentes nos átomos ligantes. Portanto, apenas átomos que têm hibridização *sp* e sp^2 podem formar ligações π. Além disso, ligações duplas e triplas (portanto, ligações π) são mais comuns em moléculas com átomos do segundo período, especialmente C, N e O. Átomos maiores, como S, P e Si, formam ligações π com menor facilidade.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Com base no modelo de ligações do etileno e do acetileno, qual molécula deve ter a maior energia na ligação carbono–carbono?

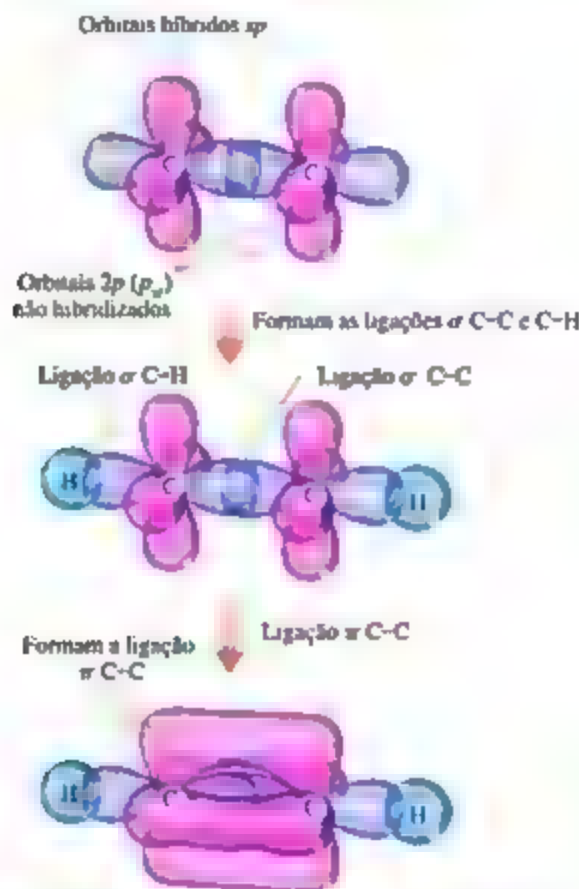



Figura 9.24 Formação de duas ligações π no acetileno, C_2H_2.

ESTRUTURAS RESSONANTES, DESLOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA E LIGAÇÕES π

Nas moléculas que temos discutido até o momento, os elétrons ligantes estão *localizados*. Com isso, queremos dizer que os elétrons σ e π estão totalmente associados aos dois átomos que formam a ligação. Entretanto, em muitas moléculas, não podemos descrever adequadamente a ligação como totalmente localizada. Essa situação surge principalmente em moléculas com duas ou mais estruturas ressonantes que envolvem ligações π.

Uma molécula que não pode ser descrita com ligações π localizadas é o benzeno (C_6H_6), com duas estruturas de ressonância: (Seção 8.6)

[estruturas de ressonância do benzeno] ou [benzeno com círculo]

O benzeno tem um total de 30 elétrons de valência. Para descrever as ligações do benzeno usando orbitais híbridos, primeiro devemos selecionar o esquema de hibridização que está de acordo com a geometria molecular. Como cada carbono é cercado por três átomos com ângulos de 120°, o conjunto híbrido adequado é o sp^2. Seis ligações σ C–C localizadas e seis ligações σ C–H localizadas são formadas a partir dos orbitais híbridos sp^2, conforme a **Figura 9.26(a)**. Assim, 24 elétrons de valência formam a ligação σ da molécula.

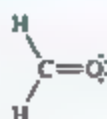
Como a hibridização de cada átomo C é sp^2, existe um orbital p_π em cada átomo C, sendo que cada um é orientado perpendicularmente ao plano da molécula. A situação é muito semelhante àquela no etileno, exceto que agora temos seis orbitais p_π formando um anel, como ilustra a **Figura 9.26 (b)**. Os seis elétrons de valência ocupam os seis orbitais p_π, um por orbital.

Podemos imaginar usar os orbitais p_π para formar três ligações localizadas π. Conforme a **Figura 9.27**, existem dois modos equivalentes de fazer essas ligações localizadas, de modo que cada uma corresponda a uma estrutura de ressonância. Entretanto, uma representação que ilustre *ambas* as estruturas de ressonância tem os seis π elétrons "espalhados" entre todos os seis átomos de

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.[illegible]

Descrição de ligações σ e π em uma molécula

O formaldeído tem a seguinte estrutura de Lewis:

```
H
 \
  C=Ö:
 /
H
```

Descreva como as ligações do formaldeído são formadas com relação às sobreposições dos orbitais híbridos e não hibridizados.

SOLUÇÃO

Analise Devemos descrever a ligação do formaldeído com relação aos orbitais híbridos.

Planeje Ligações simples são ligações σ, e ligações duplas consistem em uma ligação σ e uma ligação π. As formas pelas quais essas ligações são formadas podem ser deduzidas da geometria molecular, que, por sua vez, determinamos usando o modelo VSEPR.

Resolva O átomo de C tem três domínios eletrônicos ao seu redor, sugerindo uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de aproximadamente 120°. Essa geometria implica orbitais híbridos sp^2 no C (Tabela 9.4). Esses híbridos são usados para formar duas ligações C–H e uma ligação σ C–O com o C. Um orbital 2p permanece não hibridizado (o orbital p_π) no carbono, perpendicular ao plano dos três híbridos sp^2.

O átomo de O também tem três domínios eletrônicos ao seu redor, portanto, assumimos que ele tem hibridização sp^2. Um desses orbitais híbridos participa na ligação σ C–O, enquanto os outros dois acomodam os pares de elétrons não ligantes do átomo de O. Desse modo, da mesma maneira que o átomo de C, o átomo de O tem o orbital p_π sobreposto para formar uma ligação π C–O (Figura 9.25).

Figura 9.25 Formação das ligações π e σ no formaldeído, H_2CO.

Para praticar: exercício 1

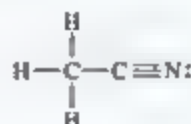
Acabamos de chegar à uma descrição da ligação para a molécula de formaldeído. Leia as seguintes afirmações sobre a molécula e marque as que forem corretas.

(i) Dois dos elétrons da molécula são usados para fazer a ligação π na molécula.
(ii) Seis elétrons da molécula são usados para fazer a ligação σ na molécula.
(iii) O comprimento da ligação C–O no formaldeído deveria ser mais curto do que no metanol, H_3COH.

(a) Apenas uma das afirmações está correta.
(b) As afirmações (i) e (ii) estão corretas.
(c) As afirmações (i) e (iii) estão corretas.
(d) As afirmações (ii) e (iii) estão corretas.
(e) Todas as afirmações estão corretas.

Para praticar: exercício 2

(a) Determine os ângulos de ligação em torno de cada átomo de carbono na acetonitrila:

```
    H
    |
H — C — C ≡ N:
    |
    H
```

(b) Descreva a hibridização de cada átomo de carbono e, (c) determine o número de ligações σ e π na molécula.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais são os dois tipos de ligação σ encontrados no benzeno?

Figura 9.26 Rede de ligações σ e π no benzeno, C_6H_6. (a) Estrutura das ligações σ. (b) As ligações π são formadas a partir da sobreposição dos orbitais 2p não hibridizados nos seis átomos de carbono.

Figura 9.27 Ligações π deslocalizadas no benzeno.

carbono, como mostra a Figura 9.27, à direita. Observe como essa representação espalhada corresponde ao desenho de um círculo dentro de um hexágono, que usamos com frequência para representar um benzeno. Esse modelo leva-nos a prever que todos os comprimentos nas ligações carbono–carbono serão idênticos, com um comprimento de ligação entre uma ligação simples C–C (1,54 Å) e uma ligação dupla C=C (1,34 Å). Essa previsão está de acordo com o comprimento da ligação carbono–carbono, observada no benzeno (1,40 Å).

Uma vez que não podemos descrever as ligações π no benzeno como individuais entre átomos vizinhos, dizemos que o benzeno tem um sistema **deslocalizado** de seis elétrons π entre seis átomos de carbono. A deslocalização eletrônica em suas ligações π garante ao benzeno uma estabilidade especial. A deslocalização eletrônica nas ligações π também é responsável pela coloração de muitas moléculas orgânicas. Um último ponto importante para lembrar com relação às ligações π deslocalizadas é a restrição que elas conferem à geometria da molécula. Para uma sobreposição ideal dos orbitais p_π, todos os átomos envolvidos em uma rede de ligação π deslocalizada devem estar no mesmo plano. Essa restrição impõe certa rigidez à molécula, que não existe em outras moléculas que apresentam apenas ligações σ (veja o quadro *A Química e a vida*).

Se você fizer um curso sobre química orgânica, verá muitos exemplos a respeito de como a deslocalização eletrônica influencia as propriedades das moléculas orgânicas.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.7

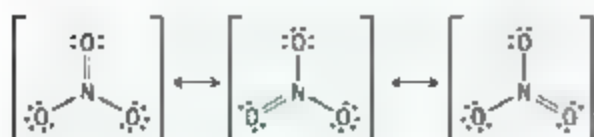
Ligações deslocalizadas

Descreva a ligação no íon nitrato, NO_3^-. Esse íon tem ligações π deslocalizadas?

SOLUÇÃO

Analise Dada a fórmula química de um ânion poliatômico, devemos descrever a ligação e determinar se o íon tem ligações π deslocalizadas.

Planeje O primeiro passo é representar a estrutura de Lewis. Múltiplas estruturas de ressonância que envolvem a localização da ligação dupla em diferentes posições sugerem que o componente π da ligação dupla é deslocalizado.

Resolva Na Seção 8.6, vimos que o NO_3^- tem três estruturas de ressonância.

Em cada estrutura, a geometria do domínio eletrônico do nitrogênio é trigonal plana, o que implica uma hibridização sp^2 do átomo de N. Quando consideramos a ligação π deslocalizada, é útil considerar que os átomos com pares isolados e que estão ligados ao átomo central também estão hibridizados sp^2. Assim, podemos visualizar que cada átomo de O no ânion tem três orbitais híbridos sp^2 no plano do íon. Cada um dos quatro átomos tem um orbital híbrido p_π orientado perpendicularmente ao plano do íon.

O íon NO_3^- tem 24 elétrons de valência. Podemos usar primeiro os orbitais híbridos sp^2 nos quatro átomos para construir as três ligações σ N–O. Isso utiliza todos os híbridos sp^2 no átomo de N e um híbrido sp^2 em cada átomo de O. Cada um dos dois sp^2 híbridos em cada átomo de O é usado para acomodar o par de elétrons não ligante. Dessa forma, para qualquer uma das estruturas de ressonância, temos o seguinte arranjo no plano do íon.

Observe que contabilizamos um total de 18 elétrons — seis nas três ligações σ N–O, e 12 como pares não ligantes do átomo de O. Os seis elétrons remanescentes ficarão localizados no sistema π do íon.

Os quatro orbitais p_π — um em cada um dos quatro átomos — são usados para construir o sistema π. Para qualquer uma das estruturas de ressonância apresentadas, podemos imaginar uma ligação simples π N–O localizada, formada pela sobreposição do orbital p_π em um dos átomos de O. Os átomos de O remanescentes têm pares não ligantes nos seus orbitais p_π. Assim, para cada estrutura de ressonância, temos a situação demonstrada na Figura 9.28. Entretanto, como cada estrutura de ressonância contribui igualmente para a estrutura do NO_3^- observada, representamos a ligação π como deslocalizada sobre as três ligações N–O, conforme a figura vista anteriormente. Vemos que o íon NO_3^- tem um sistema π deslocalizado com seis elétrons entre os quatro átomos presentes no íon.

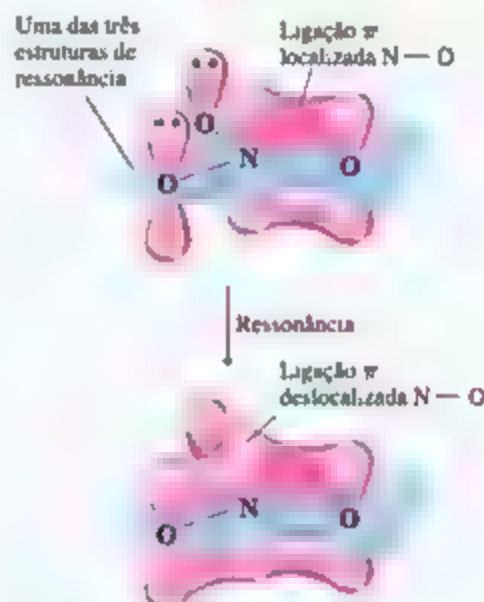



Figura 9.28 Representações localizadas e deslocalizadas do sistema π com seis elétrons presentes no NO_3^-.

Para praticar: exercício 1

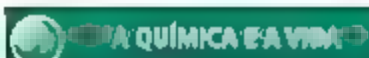
Quantos elétrons há em um sistema π na molécula de ozônio, O_3?
(a) 2 (b) 4 (c) 6 (d) 14 (e) 18

Para praticar: exercício 2

Qual desses compostos tem ligação deslocalizada: SO_2, SO_3, SO_3^{2-}, H_2CO, NH_4^+?

CONCLUSÕES GERAIS SOBRE LIGAÇÕES σ E π

Com base nos exemplos vistos, podemos chegar a algumas conclusões úteis para usar orbitais híbridos e descrever estruturas moleculares.

1. Cada par de átomos ligado divide um ou mais pares de elétrons. Cada linha de ligação que fizermos na estrutura de Lewis representa dois elétrons divididos. Em cada ligação σ, pelo menos um par de elétrons está localizado no espaço entre os átomos. O conjunto apropriado de orbitais híbridos usados para formar ligações σ entre os átomos e seus vizinhos é determinado pela observação da geometria molecular. A correlação entre o conjunto de orbitais híbridos e a geometria em torno do átomo está descrita na Tabela 9.4.
2. Como os elétrons presentes na ligação σ estão localizados na região entre dois átomos ligados, eles não contribuem significativamente para a ligação entre quaisquer outros dois átomos.

A QUÍMICA E A VIDA — A QUÍMICA DA VISÃO

A visão começa quando a luz é focada pela lente do olho em direção à retina, camada de células que reveste o globo ocular. A retina contém células *fotorreceptoras*, chamadas de bastonetes e cones (**Figura 9.29**). Os bastonetes são sensíveis à luz fraca e utilizados na visão noturna. Os cones são sensíveis às cores. O topo dos bastonetes e dos cones contém uma molécula chamada *rodopsina*, que consiste de uma proteína, a *opsina*, ligada a um pigmento púrpura avermelhado, chamado *retinol*. Mudanças estruturais em torno de uma ligação dupla na porção retinol da molécula disparam uma série de reações químicas que resultam na visão.

Sabemos que uma ligação dupla entre dois átomos é mais forte que uma ligação simples entre os mesmos átomos (Tabela 8.4). Agora, estamos em condições de apreciar outro aspecto das ligações duplas: elas conferem rigidez à molécula.

Considere uma ligação dupla C–C no etileno. Imagine rotacionar um grupo $-CH_2$ do etileno com relação ao outro, como ilustrado na **Figura 9.30**. Essa rotação destrói a sobreposição do orbital p_π, quebrando a ligação π, um processo que requer energia considerável). Assim, a presença de uma ligação dupla diminui a rotação das ligações na molécula. Em contrapartida, moléculas podem rotacionar quase livremente em torno do eixo internuclear em ligações simples (σ), sendo que esse movimento não tem nenhum efeito na sobreposição orbital para uma ligação σ. A rotação permite que uma molécula com uma ligação simples possa ser torcida e dobrada quase como se os seus átomos estivessem unidos por dobradiças.

Nossa visão depende da rigidez nas ligações duplas no retinol. Em sua forma normal, a rigidez do retinol é mantida pelas ligações duplas. A luz que entra no olho é absorvida pela rodopsina, sendo exatamente a energia dessa luz que é usada para quebrar a componente π das ligações duplas, mostradas em vermelho na **Figura 9.31**. A quebra da ligação dupla torna possível a rotação em torno do eixo de ligação, mudando a geometria da molécula de retinol. Esta então se separa da opsina, provocando a reação que produz o impulso nervoso que o cérebro interpreta como a sensação da visão. São necessárias apenas cinco moléculas em uma pequena distância reagindo dessa forma para produzir a sensação da visão. Assim, apenas cinco fótons de luz são necessários para estimular o olho.

Lentamente, o retinol volta para a sua forma original e se liga novamente à opsina. A lentidão desse processo ajuda a explicar o motivo de a luz intensa causar cegueira temporária. A luz faz com que todo o retinol se separe da opsina, não restando nenhuma molécula para absorver a luz.

Exercícios relacionados: 9.112, 9.116

Figura 9.29 Dentro do olho. Varredura eletrônica com realce de cor microfotográfica de bastonetes e cones na retina do olho humano.

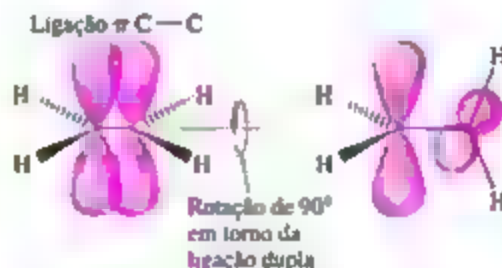



Figura 9.30 A rotação em torno da ligação dupla carbono-carbono no etileno quebra a ligação π.

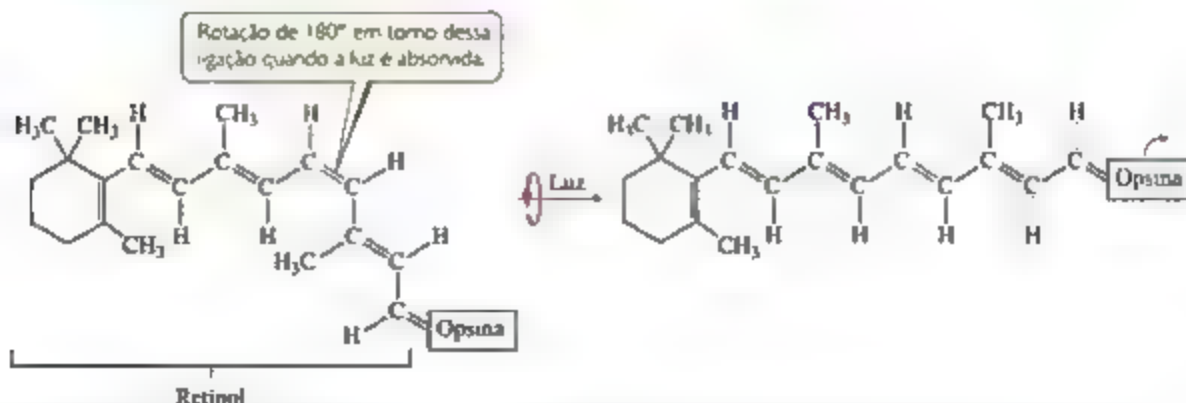



Figura 9.31 Molécula de rodopsina, a base química da visão. Quando a rodopsina absorve a luz visível, o componente π das ligações duplas, destacado em vermelho, se quebra, permitindo a rotação que produz uma mudança na geometria molecular antes que a ligação π seja refeita.

3. Quando os átomos compartilham um ou mais pares de elétrons, um par é usado para formar uma ligação σ e os demais pares para formar ligações π. Os centros de densidade das cargas nas ligações π ficam acima e abaixo do eixo internuclear.
4. Moléculas podem ter sistemas π que se estendem por mais de dois átomos ligados. Os elétrons em sistemas π estendidos são chamados de *deslocalizados*. Podemos determinar o número de elétrons em um sistema π de moléculas utilizando o processo que discutimos nesta seção.

Reflita

Quando dois átomos estão ligados por uma ligação tripla, qual é a hibridização dos orbitais que constitui o componente de ligação σ da ligação?

9.7 | ORBITAIS MOLECULARES

Ao mesmo tempo em que a teoria de ligações de valência ajuda a explicar algumas das relações entre as estruturas de Lewis, os orbitais atômicos e a geometria molecular, ela não é eficaz para explicar todos os aspectos da ligação. Por exemplo, a teoria de ligações de valência não consegue descrever o estado de excitação das moléculas, o qual precisamos entender para explicar de que maneira as moléculas absorvem luz, dando-lhes cor.

Alguns aspectos da ligação são mais bem explicados por um modelo sofisticado, chamado **teoria dos orbitais moleculares**. No Capítulo 6, vimos que os elétrons dos átomos podem ser descritos por funções de onda, o que chamamos de orbital atômico. De maneira semelhante, a teoria dos orbitais moleculares descreve os elétrons da molécula, usando funções de ondas específicas e cada uma delas é chamada de **orbital molecular** (OM).

Orbitais moleculares têm muitas características semelhantes às dos orbitais atômicos. Por exemplo, um OM pode acomodar, no máximo, dois elétrons (com *spins* opostos), tem uma energia definida e podemos visualizar a distribuição de sua densidade eletrônica usando uma representação de superfície limite, como fizemos com os orbitais atômicos. Contudo, diferentemente dos orbitais atômicos, OM estão associados com toda a molécula e não apenas com um átomo.

ORBITAIS MOLECULARES DA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO

Começamos nosso estudo sobre a teoria OM analisando a molécula de hidrogênio, H_2. Vamos usar os dois orbitais atômicos 1*s* (um em cada átomo de H) para construir o orbital molecular de H_2. *Sempre que dois orbitais atômicos se sobrepõem, dois orbitais moleculares são formados.* Assim, a sobreposição dos orbitais 1*s* de dois átomos de hidrogênio para formar H_2 produz dois OM. O primeiro OM, mostrado no canto inferior direito da **Figura 9.32**, é formado ao somar as funções de onda para os dois orbitais 1*s*. Isso é denominado *combinação construtiva*. A energia do OM resultante é menor do que a energia dos dois orbitais atômicos do qual ele foi feito, denominado **orbital molecular ligante**.

O segundo OM é formado pelo que se chama de *combinação destrutiva*: combinar dois orbitais atômicos de tal

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o valor da função de onda OM σ^*_{1s} no plano nodal?

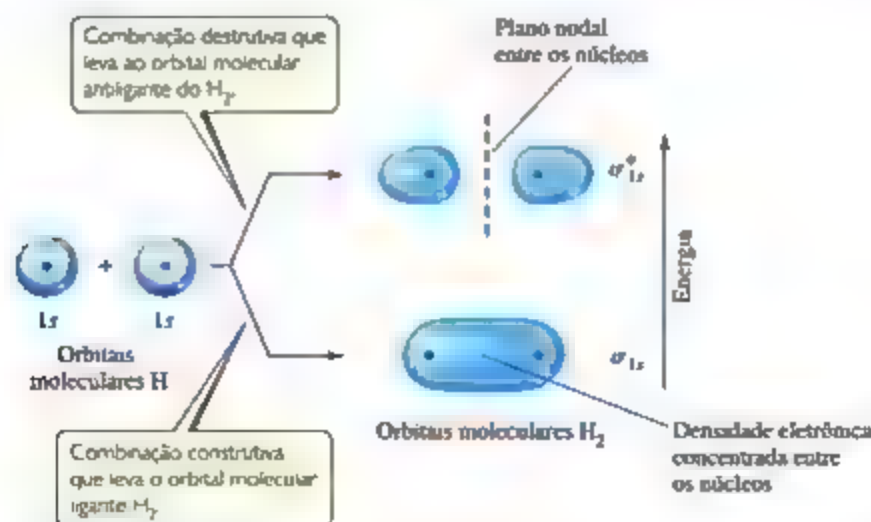



Figura 9.32 Os dois orbitais moleculares de H_2: um OM ligante e um OM antiligante.

forma que a densidade eletrônica seja anulada na região central na qual os dois se sobrepõem. O processo é discutido em mais detalhes na Seção "Olhando de perto", que será vista mais adiante neste capítulo. A energia do OM resultante, chamado **orbital molecular antiligante**, é maior que a energia dos orbitais atômicos. O OM antiligante do H_2 é mostrado no canto superior direito da Figura 9.32.

Como ilustrado na Figura 9.32, a densidade eletrônica do OM ligante está concentrada na região entre os dois núcleos. Esse OM com formato de salsicha é o resultado da soma de dois orbitais atômicos para que as funções de onda dos orbitais atômicos encontrem-se na região entre os dois núcleos. Como um elétron nesse OM é atraído pelos dois núcleos, o elétron é mais estável (tem menos energia) que um orbital atômico 1*s* de um átomo de hidrogênio isolado. Além disso, como esse OM concentra a densidade eletrônica entre os dois núcleos, ele mantém os átomos unidos em uma ligação covalente.

Por sua vez, o OM antiligante tem pouca densidade eletrônica entre os núcleos. Em vez de se combinar na região entre os núcleos, a função de onda do orbital atômico é anulada nessa região, deixando a maior densidade eletrônica nos lados opostos aos dois núcleos. Assim, um OM antiligante exclui os elétrons da região na qual a ligação se formaria. Orbitais antiligantes apresentam, invariavelmente, um plano na região entre os núcleos onde a densidade eletrônica é zero. Esse plano é chamado **plano nodal** do OM. (O plano nodal é mostrado como uma linha tracejada na Figura 9.32 e nas figuras subsequentes.) Um elétron em um OM antiligante é repelido da região de ligação, sendo, portanto, menos estável por ter maior energia do que um orbital atômico 1*s* de um átomo de hidrogênio.

Veja que, na Figura 9.32, a densidade eletrônica em ambos os OM ligante e antiligante do H_2 está centralizada em torno do eixo internuclear. OM desse tipo são chamados de **orbitais moleculares sigma** (σ) (em analogia às ligações σ). O OM sigma ligante do H_2 está marcado como σ_{1s}, de modo que o subscrito indica que o OM é formado a partir de dois orbitais 1*s*. O OM antiligante do H_2 está marcado como σ^*_{1s} (lê-se "sigma-asterisco-um-s"); o asterisco indica que o OM é antiligante.

As energias relativas de dois orbitais atômicos 1*s* e dos orbitais moleculares formados são representadas por um **diagrama de níveis de energia** (também chamado de **diagrama de orbital molecular**). Tal diagrama mostra os orbitais atômicos interagindo à esquerda e à direita, e os OM no centro, conforme a **Figura 9.33**. Da mesma forma que os orbitais atômicos, cada OM pode acomodar dois elétrons com seus *spins* emparelhados (princípio de exclusão de Pauli). ∞ (Seção 6.7)

Como mostra o diagrama OM para o H presente na Figura 9.33, cada átomo H tem um elétron, então no H_2 temos dois elétrons. Esses dois elétrons ocupam o OM com menor energia de ligação (σ_{1s}), e seus *spins* são emparelhados. Os elétrons que ocupam o orbital molecular ligante são chamados de *elétrons ligantes*. Uma vez que o OM σ_{1s} tem menos energia do que um orbital atômico 1*s* H, a molécula H_2 é mais estável do que dois átomos de H separados.

Por analogia, com a configuração eletrônica dos átomos, a configuração eletrônica das moléculas pode ser escrita com elétrons sobrescritos para indicar ocupação. A configuração eletrônica do H_2 é, então, σ^2_{1s}.

A Figura 9.33 também mostra o diagrama de níveis de energia para a molécula hipotética He_2, que requer quatro elétrons para preencher seu orbital molecular. Como pode haver apenas dois elétrons no OM σ_{1s}, os outros dois

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que aconteceria com a energia de um OM σ_{1s} se os átomos de H, do H_2, fossem separados a uma distância duas vezes maior que a distância normal de sua ligação?

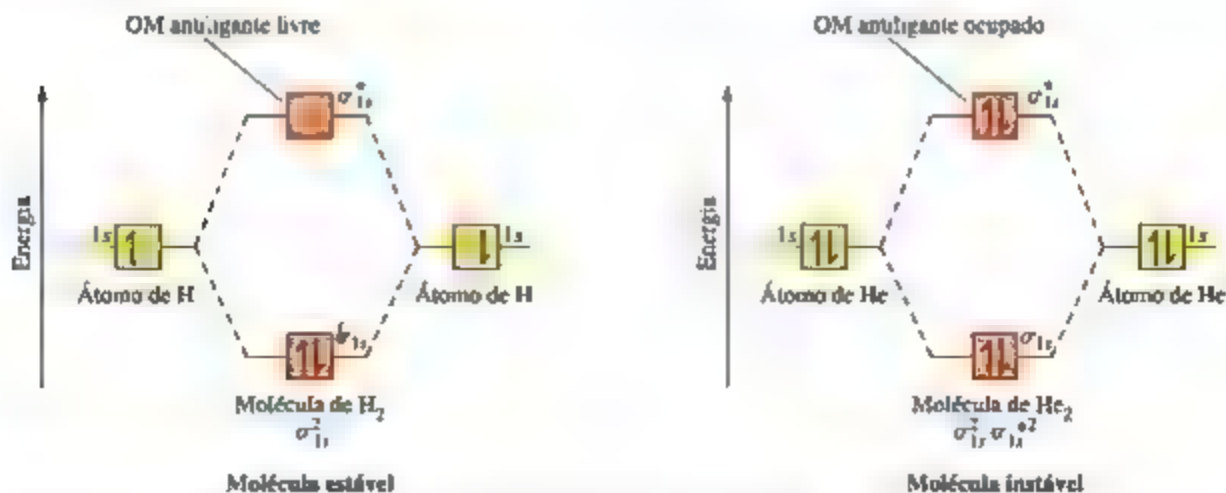



Figura 9.33 Diagrama dos níveis de energia e a configuração eletrônica do H_2 e do He_2.

elétrons devem ocupar o OM σ^*_{1s}. Assim, a configuração eletrônica do He_2 é $\sigma^2_{1s}\,\sigma^{*2}_{1s}$. A redução de energia observada na passagem de orbitais atômicos do He para o OM ligante do He_2 é compensada pelo aumento de energia na passagem dos orbitais atômicos para o OM antiligante do He_2.* Por isso, a molécula He_2 é uma espécie instável. A teoria do orbital molecular prevê corretamente que o hidrogênio forma moléculas diatômicas enquanto o hélio forma apenas moléculas monoatômicas.

ORDEM DE LIGAÇÃO

Na teoria do orbital molecular, a estabilidade de uma ligação covalente está relacionada com sua ordem de ligação, definida como metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e o número de elétrons antiligantes:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}\,(\text{n}^{\text{o}}\text{ de elétrons ligantes} - \text{n}^{\text{o}}\text{ de elétrons antiligantes}) \qquad [9.1]$$

Usamos metade da diferença porque estamos acostumados a pensar nas ligações como pares de elétrons. *Uma ordem de ligação igual a 1 representa uma ligação simples, uma ordem de ligação 2 representa uma ligação dupla e uma ordem de ligação 3 representa uma ligação tripla.* Como a teoria dos OM também considera moléculas com um número ímpar de elétrons, ordens de ligação de 1/2, 3/2 ou 5/2 também são possíveis.

Agora, vamos considerar a ordem de ligação no H_2 e He_2, observada na Figura 9.33. O H_2 tem dois elétrons ligantes e nenhum elétron antiligante, então ele tem uma ordem de ligação igual a 1. Como o He_2 tem dois elétrons ligantes e dois elétrons antiligantes, ele tem uma ordem de ligação 0, isso significa que não existe nenhuma ligação.

Reflita

Suponha que, no H_2, um elétron seja excitado do OM σ_{1s} para o OM σ^*_{1s}. Você espera que os átomos de H permaneceriam ligados um ao outro ou que a molécula se separaria?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais elétrons deste diagrama contribuem para a estabilidade do íon He_2^+?

Figura 9.34 Diagrama dos níveis de energia para o íon He_2^+.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.8

Ordem de ligação

Qual a ordem de ligação do íon He_2^+? Você acha que esse íon seria estável quando comparado ao átomo He isolado e ao íon He^+?

SOLUÇÃO

Analise Vamos determinar a ordem de ligação do íon He_2^+ e usar esse dado como base para prever sua estabilidade.

Planeje Para determinar a ordem de ligação, devemos determinar o número de elétrons presente na molécula e como eles preenchem os OM disponíveis. Os elétrons de valência do He estão no orbital 1*s*, e os orbitais 1*s* são combinados para resultar em um diagrama como aquele do H_2 ou do He_2 (Figura 9.33). Se a ordem de ligação for maior que 0, esperamos que exista uma ligação e que seus íons sejam estáveis.

Resolva O diagrama de níveis de energia para o íon He_2^+ foi demostrado na **Figura 9.34**. O íon tem três elétrons. Dois estão posicionados no orbital molecular ligante e o terceiro no orbital molecular antiligante. Assim, a ordem de ligação é:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}\,(2 - 1) = \tfrac{1}{2}$$

Como a ordem de ligação é maior que 0, determinamos que o íon He_2^+ é estável em relação ao He e ao He^+ isolados. A formação do He_2^+ no estado gasoso tem sido demostrada em experimentos.

Para praticar: exercício 1

Quantas das seguintes moléculas e íons têm ordem de ligação de $\tfrac{1}{2}$: H_2, H_2^+, H_2^- e He_2^{2+}?
(a) 0 (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4

Para praticar: exercício 2

Qual é a configuração eletrônica e a ordem de ligação do íon H_2^-?

* OM antiligantes são ligeiramente mais desfavoráveis energeticamente que OM ligantes, que por sua vez são energeticamente favoráveis. Assim, sempre que houver o mesmo número de elétrons em orbitais ligantes e antiligantes, a energia da molécula é levemente maior que aquela para os átomos separados. Como resultado, nenhuma ligação é formada.

9.8 | MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO

Considerando a descrição OM de moléculas diatômicas além do H_2, inicialmente, vamos restringir nossa discussão a moléculas diatômicas *homonucleares* (compostas por dois átomos idênticos) de elementos do segundo período.

Átomos do segundo período têm orbitais de valência 2*s* e 2*p*, e precisamos considerar como eles interagem para formar o OM. As regras a seguir resumem algumas das principais diretrizes para a formação dos OM e como eles são preenchidos por elétrons.

1. O número de OM formados é igual ao número de orbitais atômicos que se combinam.
2. A combinação de orbitais atômicos é sempre mais eficiente quando são combinados orbitais com energias similares.
3. A eficácia com a qual dois orbitais atômicos se combinam é proporcional a sua sobreposição. Isso significa que, quanto maior for o grau de sobreposição, menor será a energia do orbital molecular ligante, e proporcionalmente, maior será a energia do orbital molecular antiligante
4. Cada OM pode acomodar no máximo dois elétrons, com seus *spins* emparelhados (princípio de exclusão de Pauli). ∞ (Seção 6.7)
5. Quando os OM de mesma energia são ocupados, um elétron entra em cada orbital (com o mesmo *spin*) antes que os pares de *spin* sejam formados (regra de Hund). ∞ (Seção 6.8)

ORBITAIS MOLECULARES DO Li_2 E DO Be_2

O lítio tem configuração eletrônica $1s^22s^1$. Quando o lítio metálico é aquecido acima do seu ponto de ebulição (1.342°C), moléculas de Li_2 são encontradas em estado gasoso. A estrutura de Lewis do Li_2 indica uma ligação simples Li–Li. Agora, vamos usar o OM para descrever a ligação no Li_2.

A **Figura 9.35** mostra que os orbitais atômicos 1*s* e 2*s* têm níveis de energia consideravelmente diferentes. Com base nisso, podemos assumir que o orbital 1*s* em um átomo de Li interage com um orbital 1*s* do outro átomo (regra 2). Da mesma maneira, os orbitais 2*s* interagem apenas uns com os outros. Observe que combinar os quatro orbitais atômicos produz quatro OM (regra 1).

Os orbitais 1*s* do lítio são combinados para formar os OM σ_{1s} e σ^*_{1s} ligantes e antiligantes, como acontecera em H_2. Os orbitais 2*s* interagem um com o outro da mesma maneira, produzindo OM ligantes (σ_{2s}) e antiligantes (σ^*_{2s}). Em geral, a separação entre OM ligantes e antiligantes depende da extensão em que os orbitais atômicos constituintes se sobrepõem (grau de sobreposição). Como os orbitais 2*s* de Li se estendem para mais além do núcleo do que os orbitais 1*s*, a sobreposição dos orbitais 2*s* é mais eficiente. Como resultado, a diferença de energia entre os orbitais σ_{2s} e σ^*_{2s} é maior que a diferença de energia entre os orbitais σ_{1s} e σ^*_{1s}. Os orbitais 1*s* do Li têm menor energia que os orbitais 2*s*, entretanto, a energia do OM antiligante σ^*_{1s} é muito menor que a energia do OM ligante σ_{2s}.

Cada átomo de Li tem três elétrons, desse modo, seis elétrons devem ser acomodados nos OM do Li_2. Conforme a Figura 9.35, esses elétrons ocupam os OM σ_{1s}, σ^*_{1s} e σ_{2s}, cada um acomodando dois elétrons. Há quatro elétrons nos orbitais moleculares ligantes e dois nos orbitais moleculares antiligantes, então, a ordem de ligação é $\frac{1}{2}(4-2) = 1$. A molécula tem uma ligação simples, concordante com a estrutura de Lewis.

Como ambos os OM σ_{1s} e σ^*_{1s} do Li_2 estão completamente preenchidos, os orbitais 1*s* quase não contribuem para a ligação. A ligação simples do Li_2 se deve essencialmente à interação dos orbitais de valência 2*s* dos átomos de Li. Esse exemplo ilustra a regra geral de que *os elétrons do caroço geralmente não contribuem significativamente para a ligação nas moléculas*. Essa regra é equivalente a usar apenas elétrons de valência quando representamos uma estrutura de Lewis. Dessa forma, de agora em diante não precisaremos considerar os orbitais 1*s* quando discutirmos outras moléculas do segundo período.

A descrição de OM para Be_2 segue prontamente o diagrama de níveis de energia do Li_2. Cada átomo de Be tem quatro elétrons ($1s^22s^2$), então, devemos acomodar oito elétrons nos orbitais moleculares. Portanto, preenchemos completamente os OM σ_{1s}, σ^*_{1s}, σ_{2s} e σ^*_{2s}. Como temos o mesmo número de elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes e antiligantes, a ordem de ligação é zero, assim, a molécula Be_2 não existe.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual dos OM no diagrama terá planos nodais?

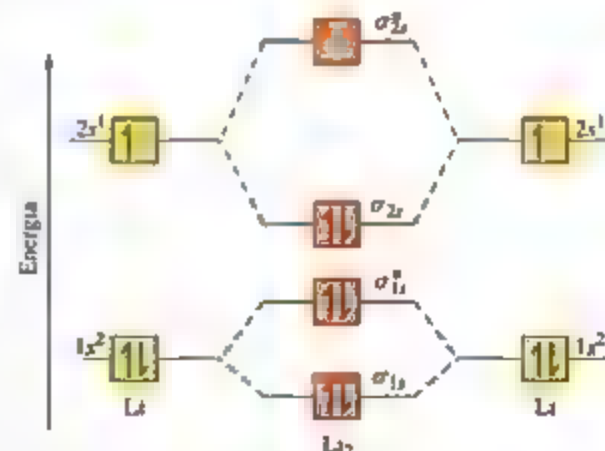



Figura 9.35 Diagrama dos níveis de energia da molécula Li_2.

Reflita

Você acha que o Be_2^+ seria um íon estável?

ORBITAIS MOLECULARES A PARTIR DE ORBITAIS ATÔMICOS 2*p*

Antes que possamos considerar as demais moléculas diatômicas do segundo período, devemos olhar os OM resultantes da combinação dos orbitais atômicos 2*p*. As interações entre os orbitais *p* são apresentadas na Figura 9.36, em que o eixo *z* foi arbitrariamente escolhido como o eixo internuclear. Os orbitais $2p_z$ orientam-se frontalmente. Assim como foi feito com os orbitais *s*, podemos combinar os orbitais $2p_z$ de duas maneiras. Uma combinação concentra a densidade eletrônica entre os núcleos, sendo, portanto, um orbital molecular ligante. Outra combinação exclui a densidade eletrônica da região entre os núcleos, representando, assim, um orbital molecular antiligante. Em ambos os OM, a densidade eletrônica encontra-se ao longo do eixo internuclear, dessa forma, eles são orbitais moleculares σ: σ_{2p} e σ^*_{2p}.

Os outros orbitais 2p se sobrepõem lateralmente, concentrando a densidade eletrônica acima e abaixo do eixo internuclear. OM desse tipo são chamadas de **orbitais moleculares pi** (π), em analogia às ligações π. Obtemos um OM ligante π ao combinarmos orbitais atômicos $2p_x$ e também orbitais atômicos $2p_y$. Esses dois orbitais moleculares π_{2p} têm a mesma energia, ou seja, são degenerados. Da mesma forma, temos dois OM antiligantes π^*_{2p} perpendiculares um ao outro, como os orbitais 2*p* dos quais

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em qual dos OM a sobreposição dos orbitais atômicos é maior, no σ_{2p} ou no π_{2p}?

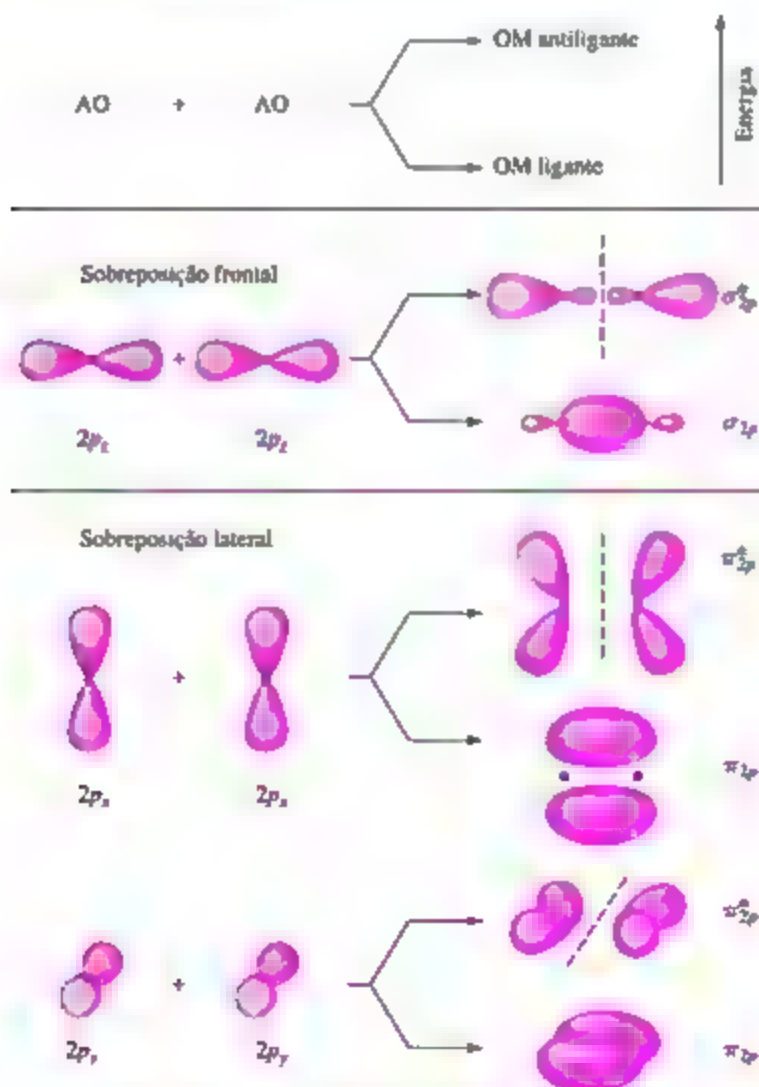



Figura 9.36 Representações de superfície limite dos orbitais moleculares formados pelos orbitais 2*p*.

eles se originam. Esses orbitais π^*_{2p} têm quatro lobos, apontando em direções opostas ao núcleo, conforme a Figura 9.36.

Os orbitais $2p_z$ em dois átomos apontam diretamente um para o outro. Assim, a sobreposição de dois orbitais $2p_z$ é maior que a dos dois orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Portanto, de acordo com a regra 3, esperamos que o OM σ_{2p} tenha menor energia e seja mais estável que o OM π_{2p}. Do mesmo modo, o OM σ^*_{2p} deve ter maior energia e ser menos estável que os OM π^*_{2p}.

FASES NOS ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES

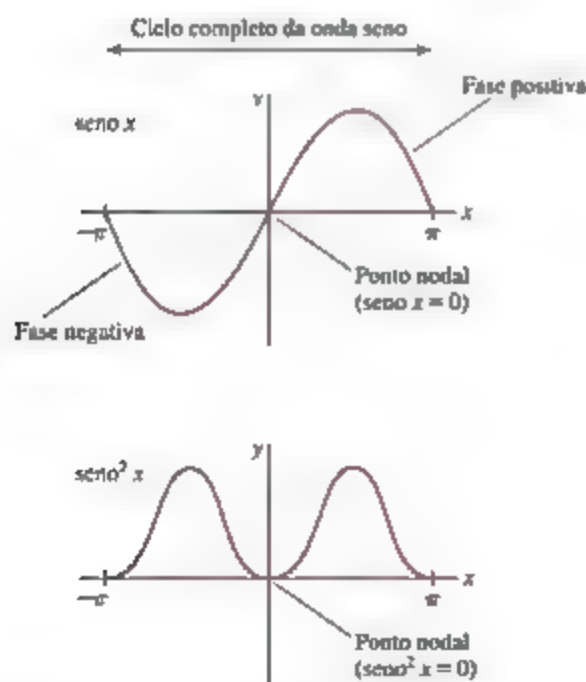
Nossas discussões sobre orbitais atômicos no Capítulo 6 e sobre orbitais moleculares neste capítulo destacam algumas importantes aplicações da mecânica quântica em química. No tratamento mecânico–quântico dos elétrons em átomos e moléculas, estamos interessados principalmente em determinar duas de suas características: sua energia e sua distribuição espacial. Lembre-se de que, ao resolver a equação de onda de Schrödinger, obtemos a energia dos elétrons, E, e função de onda, ψ, sendo que ψ não tem um significado físico direto. (Seção 6.5) As representações das superfícies limites para orbitais atômicos e moleculares que apresentamos até o momento são baseadas em ψ^2 (*densidade de probabilidade*), que fornece a probabilidade de encontrarmos um elétron em um determinado ponto no espaço.

Como as densidades de probabilidade são os quadrados das funções, seus valores não podem ser negativos (zero ou positivo) em todos os pontos do espaço. Entretanto, as próprias funções podem ter valores negativos. A situação é igual ao da função de seno representada graficamente na **Figura 9.37**. No gráfico superior, a função seno é negativa para x, entre 0 e $-\pi$, e positiva para x, entre 0 e $+\pi$. Dizemos que a *fase* da função seno é negativa entre 0 e $-\pi$ e positiva entre 0 e $+\pi$. Se elevarmos a função seno ao quadrado (gráfico inferior), teremos dois picos que são simétricos ao original. Ambos os picos são positivos, porque o quadrado de um número negativo é um número positivo. Isso significa que *perdemos a informação da fase da função quando a elevamos ao quadrado*.

Figura 9.37 Gráfico da função seno e da mesma função elevada ao quadrado.

Assim como a função seno, as funções de onda mais complexas para os orbitais atômicos também podem ter fases. Considere, por exemplo, o gráfico de um orbital $1s$, representado na **Figura 9.38**. Note que, aqui, representamos esse orbital de maneira um pouco diferente da Seção 6.6. A origem é o ponto em que o núcleo está localizado, e a função de onda para o orbital $1s$ que se estende do ponto de origem para o espaço. O gráfico mostra o valor de ψ para uma fatia tomada ao longo do eixo z. Abaixo do gráfico está a representação de superfície limite do orbital $1s$. Observe que os valores de função de onda $1s$ são sempre um número positivo (os valores positivos estão pintados de vermelho na Figura 9.38). Assim, ele tem apenas uma fase. Note também que a função de onda se aproxima de zero somente a uma grande distância do núcleo. Portanto, não há nenhum nó, como vimos na Figura 6.22.

No gráfico para o orbital $2p_z$, da Figura 9.38, a função de onda tem seu sinal alterado quando passa por $z = 0$. Note que as duas metades da onda têm o mesmo formato, no entanto, uma apresenta valores positivos (em vermelho) e a outra, valores negativo (em azul). Analogamente à função seno, a função de onda muda de fase quando passa pela origem. Matematicamente, a função de onda $2p_z$ é igual a zero sempre que $z = 0$. Isso corresponde a qualquer ponto no plano xy, então, dizemos que o plano xy é o *plano nodal* do orbital $2p_z$. A função de onda do orbital p é bem similar à função seno, pois ela é formada por duas partes iguais com fases opostas. A Figura 9.38 faz uma representação típica usada por químicos da função de onda para o orbital p_z.* Os lobos vermelhos e azuis indicam fases diferentes do orbital. (Observe que as cores *não* representam a carga como nas representações das figuras 9.10 e 9.11.) Assim como na função seno, a origem é um nó.

O terceiro gráfico da Figura 9.38 indica que, quando elevamos ao quadrado a função de onda do orbital $2p_z$, temos dois picos que são simétricos em relação à origem. Ambos os picos são positivos porque elevar um número negativo ao quadrado resulta em um número positivo. Assim, conforme aconteceu na função seno, *perdemos a informação da fase da função quando a elevamos ao quadrado*. Do quadrado da função de onda do orbital p_z, obtemos a densidade de probabilidade para o orbital, que é

* O desenvolvimento dessa função matemática tridimensional (e seu quadrado) está além do escopo deste livro, e, como é tipicamente feito por químicos, estamos usando lobos com a mesma forma da Figura 6.23.

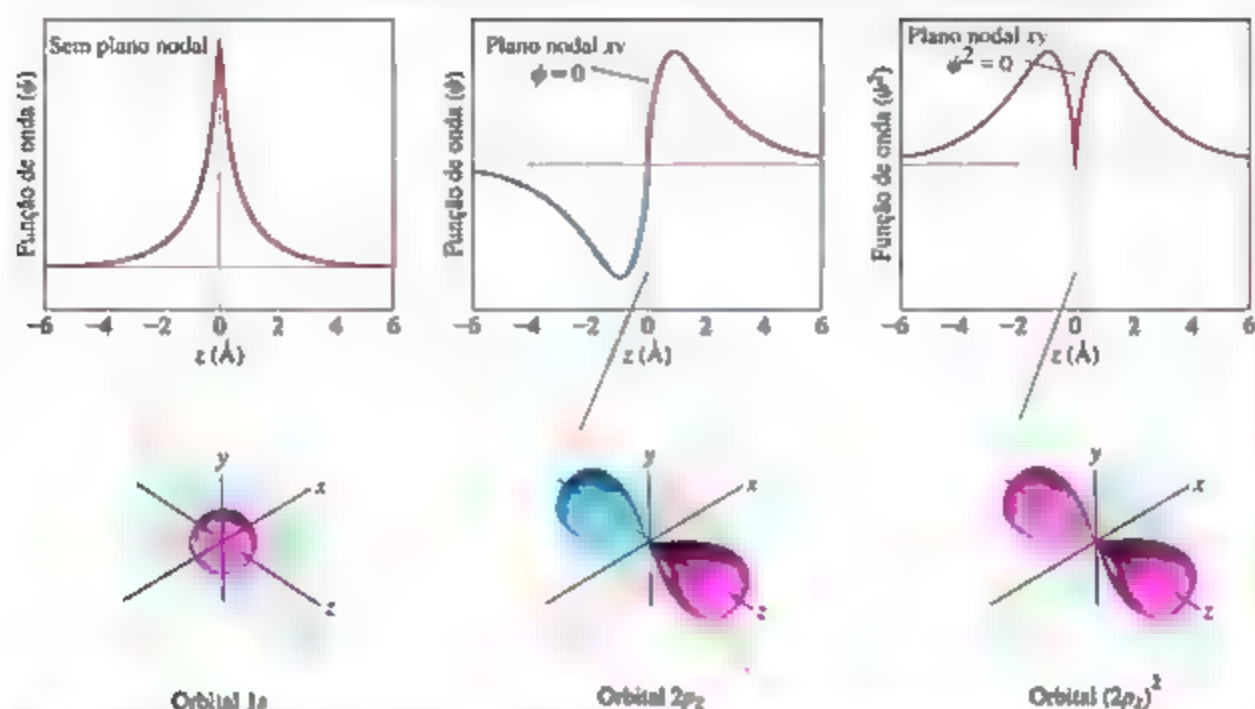



Figura 9.38 Fases nas funções de onda dos orbitais atômicos s e p. A linha vermelha significa um valor positivo na função de onda e a azul, um valor negativo.

dada pela representação de superfície limite na Figura 9.38. Isso é o que vimos nas representações de orbitais *p* anteriormente. (Seção 6.6) Para essa função de onda elevada ao quadrado, ambos os lobos têm a mesma fase e, portanto, sinal igual. Utilizamos essa representação ao longo do livro porque ela tem uma interpretação física simples: o quadrado de uma função de onda em qualquer ponto do espaço representa a densidade eletrônica naquele momento.

Os lobos da função de onda para os orbitais *d* também têm fases diferentes. Por exemplo, a função de onda do orbital d_{xy} tem quatro lobos, com a fase de cada lobo oposta a seu lobo vizinho mais próximo (**Figura 9.39**). A função de onda dos outros orbitais *d* também tem lobos nos quais a fase desse lobo é oposta ao seu lobo adjacente.

Entretanto, porque precisamos considerar a complexidade introduzida ao considerarmos as fases das funções de onda? Embora seja verdade que a fase não é necessária para visualizar a forma de um orbital atômico em um átomo isolado, ela se torna importante quando consideramos a sobreposição de orbitais na teoria dos orbitais moleculares. Vamos recorrer à função seno novamente como um exemplo. Se você somar duas funções seno com a mesma fase, elas se somam *construtivamente*, resultando em maior amplitude; mas, se você somar duas funções seno com fases opostas, elas se somarão *destrutivamente*, anulando uma à outra.

A ideia de interações construtivas ou destrutivas nas funções de onda é essencial para entender a origem dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Por exemplo, a função de onda de OM σ_{1s} do H_2 é gerada pela adição das funções de onda do orbital 1*s* em um átomo com a função de onda do orbital 1*s* em outro átomo, sendo que ambos os orbitais têm a mesma fase.

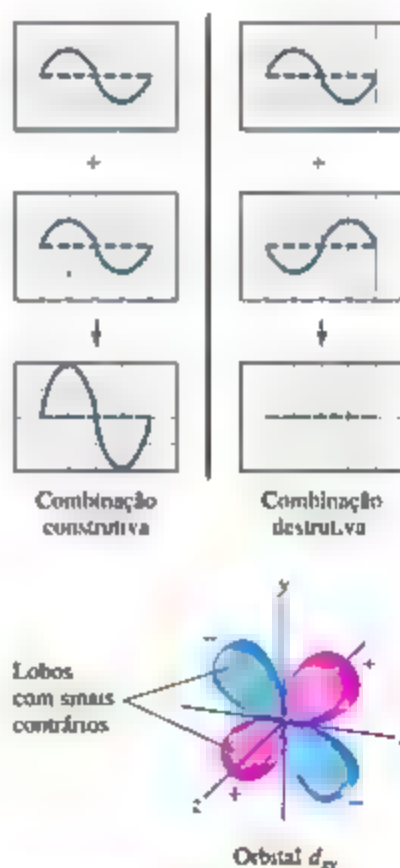



Figura 9.39 Fases no orbital *d*.

Nesse caso, as funções de ondas dos orbitais atômicos se sobrepõem construtivamente para criar uma densidade eletrônica entre os dois átomos (**Figura 9.40**). A função de onda do OM σ^*_{1s} do H_2 é gerada pela subtração da função de onda do orbital 1*s* em um átomo da função de onda para outro orbital 1*s* de outro átomo. O resultado é que a função de onda do orbital atômico se sobrepõe *destrutivamente* para criar uma região com densidade eletrônica nula entre dois átomos — um nó. Observe a similaridade entre essa figura e a Figura 9.32. Já na Figura 9.40, utilizamos linhas vermelhas e azuis para denotar as fases positivas e negativas nos orbitais atômicos do H. Entretanto, químicos podem usar representações de superfície limite com cores diferentes ou com uma fase sombreada e outra sem sombreamento, para indicar as duas fases.

Quando elevamos a função de onda do OM σ^*_{1s} ao quadrado, temos a representação da densidade eletrônica que vimos antes, na Figura 9.32. Observe mais uma vez que perdemos a informação da fase quando olhamos a densidade eletrônica.

A função de onda de orbitais atômicos e moleculares é usada por químicos para compreender muitos aspectos da ligação química, da espectroscopia e da reatividade. Se você fizer um curso de química orgânica, provavelmente verá ilustrações de orbitais para mostrar as fases, como nesta seção.

Exercícios relacionados: 9.107, 9.119, 9.121

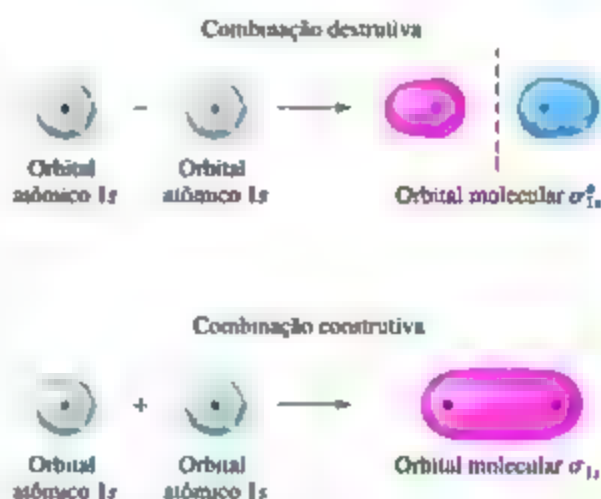



Figura 9.40 Orbitais moleculares a partir de funções de onda de orbitais atômicos.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DO B_2 ATÉ O Ne_2

Podemos combinar nossa análise da formação de OM a partir dos orbitais *s* (Figura 9.32) e dos orbitais *p* (Figura 9.36) para construir um diagrama de níveis de energia (**Figura 9.41**) para moléculas diatômicas homonucleares dos elementos boro até o neônio. Todos eles têm como orbitais atômicos de valência os orbitais 2*s* e 2*p*. Assim, é possível notar as seguintes características no diagrama:

1. Os orbitais atômicos 2*s* têm substancialmente menos energia do que os orbitais atômicos 2*p*. ∞ (Seção 6.7) Consequentemente, os OM formados a partir de orbitais 2*s*, *ligante* e *antiligante*, têm menor energia que o OM menos energético derivado dos orbitais atômicos 2*p*.
2. A sobreposição entre os dois orbitais $2p_z$ é maior que aquela entre dois orbitais $2p_x$ ou $2p_y$. Como resultado, o OM ligante σ_{2p} tem menos energia que os OM π_{2p}, e o OM antiligante σ^*_{2p} tem mais energia que os OM π^*_{2p}.
3. Tanto o OM π_{2p} quanto o π^*_{2p} são *duplamente degenerados*, isto é, existem dois OM degenerados de cada tipo.

Antes de adicionarmos elétrons ao diagrama de níveis de energia da Figura 9.41, devemos considerar mais um efeito. Construímos o diagrama desconsiderando quaisquer interações entre orbitais 2*s* em um átomo e orbitais 2*p* no outro. Tais interações são possíveis e de fato acontecem. A **Figura 9.42** apresenta a sobreposição de orbitais 2*s* de um átomo com o orbital 2*p* de outro. Essas interações aumentam a diferença de energia entre os OM σ_{2s} e σ_{2p}, com a energia de σ_{2s} diminuindo e a de σ_{2p} aumentando (Figura 9.42). Essas interações 2*s*-2*p* podem ser fortes o suficiente para que a ordem de energia do OM seja alterada: para B_2, C_2, e N_2, o OM σ_{2p} está acima da energia do OM π_{2p}. Para O_2, F_2 e Ne_2, o OM σ_{2p} está abaixo da energia do OM π_{2p}.

Dada a ordem de energia dos orbitais moleculares, é uma questão simples determinar a configuração eletrônica das moléculas diatômicas do B_2 até o Ne_2. Por exemplo, o átomo de boro tem três elétrons de valência. (Lembre-se de que estamos ignorando os elétrons 1*s*). Assim, para o B_2, temos que acomodar seis elétrons nos OM. Quatro deles preenchem os OM σ_{2s} e σ^*_{2s}, não contribuindo para ligações efetivas. O quinto elétron fica no OM π_{2p}, e o sexto, no outro OM π_{2p}, com os dois elétrons apresentando o mesmo *spin*. Portanto, a ligação B_2 é de ordem 1.

Cada vez que movemos um elemento do segundo período para a direita, outros dois elétrons devem ser colocados no diagrama da Figura 9.41. Por exemplo, ao movermos o C_2, temos dois elétrons a mais que o B_2 e esses elétrons estão posicionados nos OM π_{2p}, preenchendo-os completamente. As configurações eletrônicas e as ordens de ligação do B_2 até o Ne_2 são dadas na **Figura 9.43**.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS E PROPRIEDADES MOLECULARES

Em alguns casos, a maneira como as substâncias se comportam em um campo magnético pode fornecer

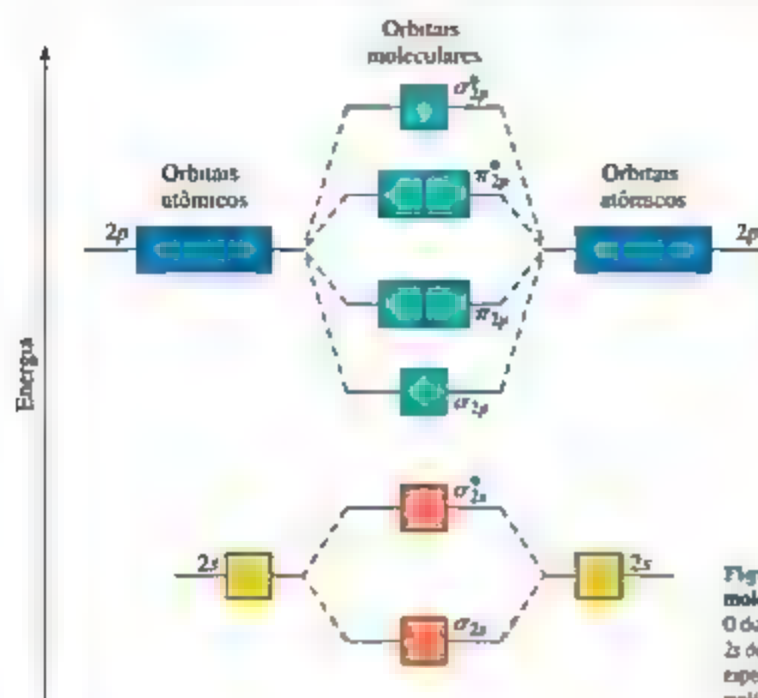



Figura 9.41 Diagrama de níveis de energia para OM de moléculas diatômicas homonucleares do segundo período. O diagrama não supõe nenhuma interação entre os orbitais atômicos 2s de um átomo com orbitais atômicos 2p de outro átomo, e os experimentos mostram que este diagrama aplica-se somente às moléculas O_2, F_2 e Ne_2.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais orbitais moleculares trocaram sua energia relativa do grupo da direita em comparação ao grupo da esquerda?

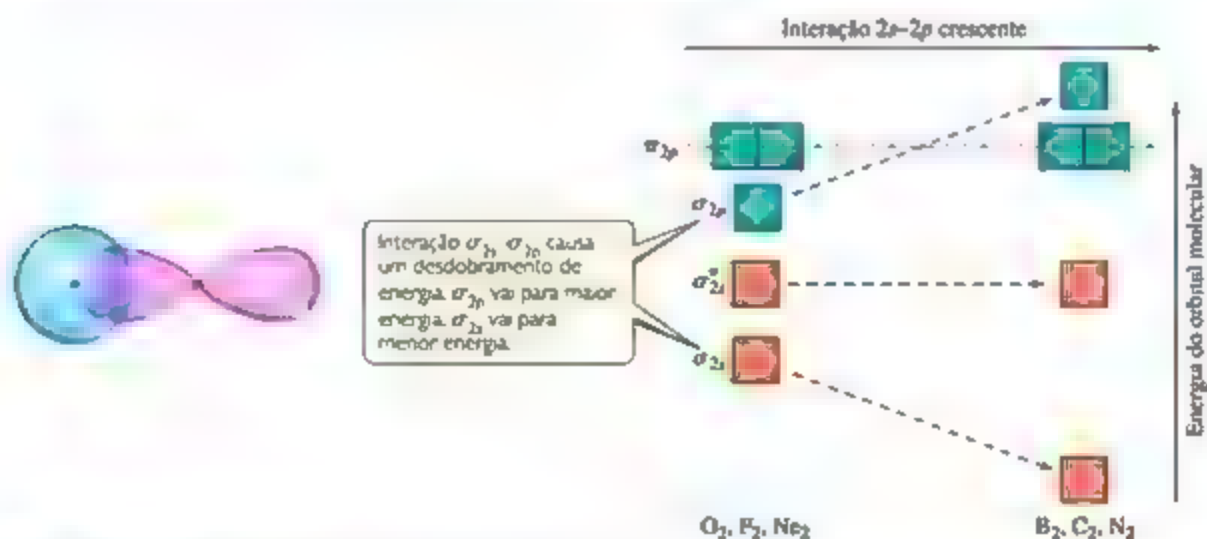



Figura 9.42 Efeito das interações entre os orbitais atômicos 2s e 2p.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual diferença na configuração eletrônica é responsável pela maior parte da diferença entre a entalpia de ligação no N_2 e no F_2?

	Maior interação 2s–2p			Menor interação 2s–2p		
	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Ordem de ligação	1	2	3	2	1	0
Entalpia de ligação (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Comprimento da ligação (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43	—
Comportamento magnético	Paramagnetismo	Diamagnetismo	Diamagnetismo	Paramagnetismo	Diamagnetismo	—

Figura 9.43 Configurações eletrônicas dos orbitais moleculares e alguns dados experimentais para moléculas diatômicas do segundo período.

informações sobre o arranjo de seus elétrons. Moléculas com um ou mais elétrons desemparelhados são atraídas por um campo magnético. Quanto mais elétrons desemparelhados em uma espécie, mais forte será a atração. Esse tipo de comportamento magnético é chamado de **paramagnetismo**.

Por outro lado, substâncias sem elétrons desemparelhados são fracamente repelidas por um campo magnético, sendo essa propriedade chamada de **diamagnetismo**. A distinção entre paramagnetismo e diamagnetismo é ilustrada em um antigo método para medir propriedades magnéticas (**Figura 9.44**). Esse método consiste em medir a massa de substâncias na presença e na ausência de um campo magnético. Aparentemente, uma substância paramagnética pesa mais em um campo magnético, e uma substância diamagnética pesa menos. O comportamento magnético observado em moléculas diatômicas do segundo período está de acordo com a configuração eletrônica mostrada na Figura 9.43.

Reflita

A Figura 9.43 indica que o C_2 é diamagnético. Isso seria esperado se o OM σ_{2p} tivesse menos energia que o OM π_{2p}?

As configurações eletrônicas nas moléculas também podem estar relacionadas à distância das ligações e às entalpias de ligação. ∞ (Seção 8.8) Com o aumento da ordem de ligação, a distância entre as ligações diminui e a entalpia da ligação aumenta. O N_2, por exemplo, cuja ordem de ligação é 3, tem uma distância de ligação curta e uma grande entalpia de ligação. A molécula de N_2 não reage facilmente com outras substâncias para formar os compostos de nitrogênio. A alta ordem de ligação ajuda a explicar sua excepcional estabilidade. Entretanto, também devemos observar que moléculas com ordem de ligação igual *não* têm as mesmas distâncias e entalpias de ligação. A ordem de ligação é apenas um dos fatores que influenciam essas propriedades. Outros fatores são a carga nuclear e o grau de sobreposição orbital.

A ligação no O_2 é um caso bem interessante para a teoria do orbital molecular. A estrutura de Lewis dessa molécula mostra uma ligação dupla e um completo emparelhamento dos elétrons.

$$\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{\underset{..}{O}}$$

O menor comprimento da ligação O–O (1,21Å) e a entalpia relativamente alta (495 kJ/mol) estão de acordo com a presença de uma ligação dupla. Entretanto, a Figura 9.43 indica que a molécula tem dois pares de elétrons desemparelhados e, portanto, deveria ser paramagnética, um detalhe que não é perceptível na estrutura de Lewis. O paramagnetismo do O_2 é demonstrado na **Figura 9.45**, confirmando a previsão da teoria de OM. A descrição do OM também prevê corretamente a ordem de ligação 2, assim como a estrutura de Lewis.

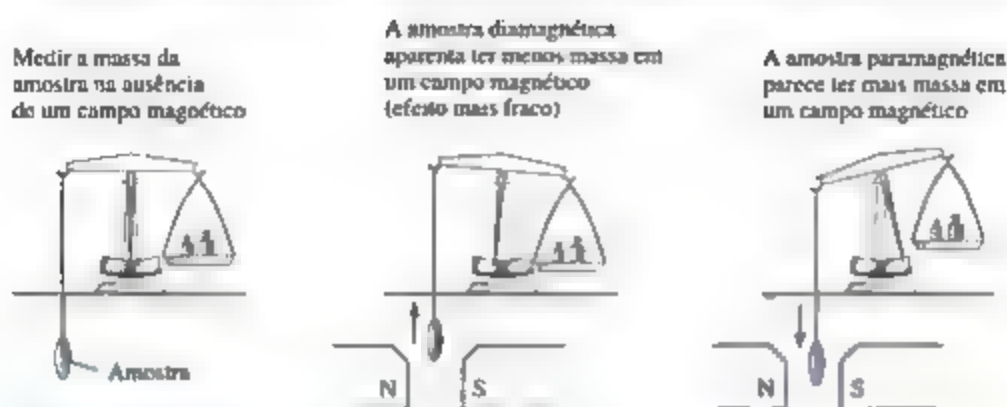



Figura 9.44 Determinando as propriedades magnéticas da amostra.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que você esperaria observar se o nitrogênio líquido fosse colocado entre os polos magnéticos?

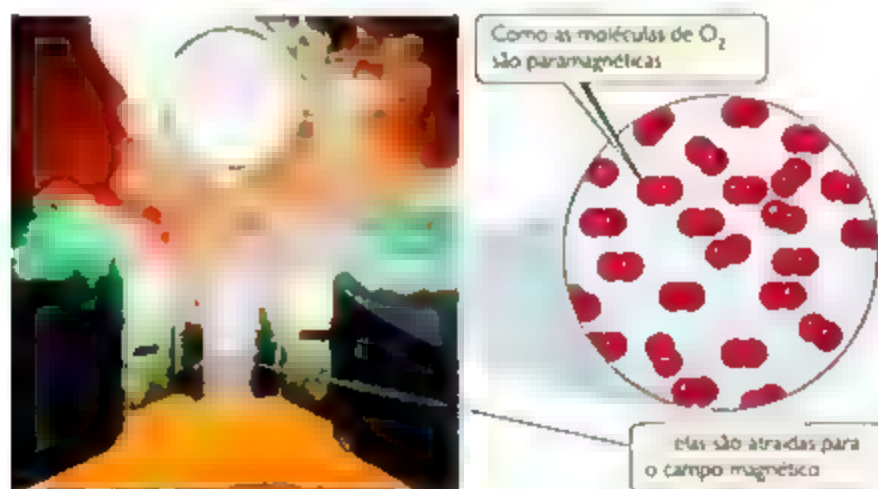



Figura 9.45 Paramagnetismo do O_2. Quando o oxigênio líquido é derramado em um ímã, ele "se adere" aos polos.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 9.8

Orbitais moleculares de um íon diatômico do segundo período

Para o íon O_2^+, determine (a) o número de elétrons desemparelhados, (b) a ordem de ligação, e (c) a entalpia da ligação e o comprimento da ligação.

SOLUÇÃO

Analise Nossa tarefa é determinar várias propriedades do cátion O_2^+.

Planeje Usaremos a descrição de OM do O_2^+ para determinar as propriedades desejadas. Primeiro, devemos definir o número de elétrons no O_2^+ e, então, fazer um diagrama de energia do OM. Os elétrons desemparelhados são aqueles sem um par com *spin* oposto. A ordem de ligação é metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e antiligantes. Após calcular a ordem de ligação, podemos usar a Figura 9.43 para estimar a entalpia de ligação e o comprimento da ligação.

Resolva

(a) O íon O_2^+ tem 11 elétrons de valência, um a menos que o O_2. O elétron removido do O_2 para formar o O_2^+ é um dos dois elétrons π^*_{2p} desemparelhados (veja Figura 9.43). Portanto, o O_2^+ tem um elétron desemparelhado.

(b) A molécula tem oito elétrons ligantes (igual ao O_2) e três elétrons antiligantes (um a menos que o O_2). Assim, sua ordem de ligação é

$$\frac{1}{2}(8-3) = 2\frac{1}{2}$$

(c) A ordem de ligação do O_2^+ está entre a do O_2 (ordem de ligação 2) e a do N_2 (ordem de ligação 3). Assim, a entalpia da ligação e o comprimento da ligação devem estar entre os valores de O_2 e N_2, aproximadamente 700 kJ/mol e 1,15 Å. (Os valores medidos experimentalmente são 625 kJ/mol e 1,123 Å.)

Para praticar: exercício 1

Disponha os seguintes íons moleculares da menor para a maior ordem de ligação: C_2^{2+}, N_2^-, O_2^- e F_2^-.

(a) $C_2^{2+} < N_2^- < O_2^- < F_2^-$ (b) $F_2^- < O_2^- < N_2^- < C_2^{2+}$
(c) $O_2^- < C_2^{2+} < F_2^- < N_2^-$ (d) $C_2^{2+} < F_2^- < O_2^- < N_2^-$
(e) $F_2^- < C_2^{2+} < O_2^- < N_2^-$

Para praticar: exercício 2

Determine as propriedades magnéticas e a ordem de ligação do (a) íon peróxido, O_2^{2-}, e (b) íon acetileto, C_2^{2-}.

Indo de O_2 para F_2, adicionamos dois elétrons que preenchem completamente o OM π^*_{2p}. Assim, esperamos que F_2 seja diamagnético e tenha uma ligação simples F–F, de acordo com a estrutura de Lewis. Finalmente, a adição de mais dois elétrons para fazer o Ne_2 preenche todos os OM ligantes e antiligantes. Dessa forma, a ordem de ligação de Ne_2 é zero, e é provável que esta molécula não exista.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS HETERONUCLEARES

Os princípios que usamos no desenvolvimento da descrição OM de moléculas diatômicas homonucleares podem ser estendidos para as moléculas diatômicas *heteronucleares* — quando dois átomos presentes na molécula não são iguais — e concluímos essa seção com uma fascinante molécula diatômica heteronuclear — o óxido nítrico, NO.

A molécula de NO controla várias funções importantes da fisiologia humana. Nossos corpos as usam para, por exemplo, relaxar os músculos, matar células estranhas e reforçar a memória. O Prêmio Nobel de Fisiologia ou Medicina de 1998 foi entregue para três cientistas por uma pesquisa que descobriu a importância do NO como uma molécula "sinalizadora" no sistema cardiovascular. O NO também funciona como um neurotransmissor e está envolvido em muitos outros processos biológicos. O fato de que o NO desempenhava um papel tão importante no metabolismo humano era ignorado até 1987, pois ele tem um número ímpar de elétrons e é altamente reativo. A molécula tem 11 elétrons de valência e duas estruturas de Lewis possíveis. A estrutura de Lewis com a menor carga formal coloca o elétron ímpar no átomo de N:

$$\overset{0}{\dot{\text{N}}}=\overset{0}{\text{O}} \longleftrightarrow \overset{-1}{\text{N}}=\overset{+1}{\dot{\text{O}}}$$

Ambas as estruturas indicam a presença de uma ligação dupla, mas quando comparadas com as moléculas da Figura 9.43, o comprimento da ligação experimental no NO (1,15 Å) sugere uma ordem de ligação superior a 2. Como lidamos com o NO aplicando o modelo de OM?

Se os átomos em uma molécula diatômica heteronuclear não diferem consideravelmente em eletronegatividade, os seus OM assemelham-se àqueles presentes em sistemas diatômicos homonucleares, com uma modificação importante: a energia dos orbitais atômicos de um átomo mais eletronegativo é menor que os orbitais atômicos de um átomo menos eletronegativo. Na **Figura 9.46**, vemos que os orbitais atômicos 2*s* e 2*p* do oxigênio são ligeiramente menos energéticos que os do nitrogênio, isso porque o oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio. O diagrama de níveis de energia dos OM para o NO é bem semelhante com o de uma molécula diatômica homonuclear — como os orbitais 2*s* e 2*p* nos dois átomos interagem, os mesmos tipos de OM são produzidos.

Há outra diferença importante nos OM de moléculas heteronucleares. Os OM ainda são uma mistura de orbitais atômicos de ambos os átomos, mas, em geral, *um*

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quantos elétrons há na camada de valência do NO?

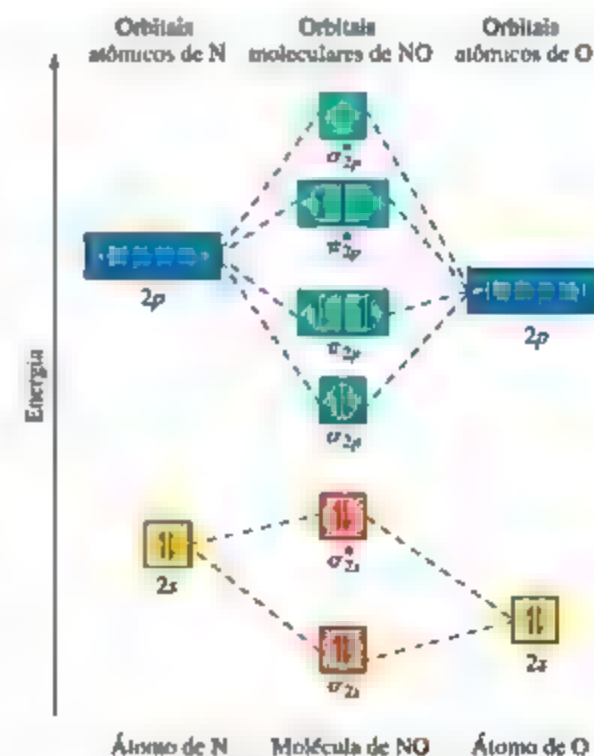



Figura 9.46 Diagrama de níveis de energia para orbitais atômicos e moleculares no NO.

OM de uma molécula diatômica heteronuclear tem uma contribuição maior do orbital atômico com energia mais próxima da dela. No caso do NO, por exemplo, o OM ligante σ_{2s} tem energia mais próxima do orbital atômico 2*s* do O que o orbital atômico 2*s* de N. Como resultado, o OM σ_{2s} tem uma contribuição ligeiramente maior do O do que do N — os orbitais não são uma mistura uniforme de dois átomos, como era o caso das moléculas diatômicas homonucleares. Da mesma forma, o OM antiligante σ^*_{2s} é mais fortemente atraído em direção ao átomo de N, pois o seu OM tem energia mais próxima da do orbital atômico de N.

ORBITAIS E ENERGIA

Se você fosse incumbido de identificar o maior desafio tecnológico do século XXI, você poderia responder "energia", dando como argumento o fato de que o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis é fundamental para atender as necessidades das futuras gerações em nosso planeta. Uma das mais notáveis fontes de energia limpa é o sol, que libera diariamente energia suficiente para alimentar o mundo por milhões de anos. Nosso desafio é captar energia suficiente dessa fonte de maneira que nos permita usá-la de acordo com as nossas necessidades. *Células solares fotovoltaicas* convertem a luz solar em energia utilizável, e o desenvolvimento de células solares mais eficientes é uma das formas de atender às necessidades futuras da Terra em relação à energia.

Como funciona a conversão de energia solar? Fundamentalmente devemos ser capazes de usar os fótons solares, em especial a porção visível do espectro, para excitar os elétrons de moléculas e materiais para diferentes níveis de energia. As cores brilhantes ao seu redor — das suas roupas, imagens deste livro, comida etc — existem por causa da absorção seletiva da luz visível por processos químicos. Para entender melhor, podemos pensar nesse processo dentro do contexto da teoria do orbital molecular: a luz excita os elétrons de um orbital molecular ocupado para um não ocupado de maior energia. Como os OM têm energias definidas, apenas luz de comprimentos de onda específicos podem excitar os elétrons.

Ao discutirmos a absorção de luz pelas moléculas, podemos focar nos dois OM representados na **Figura 9.47**. O *orbital molecular ocupado de maior energia* (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) representa o OM de mais alta energia a receber elétrons. *O orbital molecular não ocupado de menor energia* (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) representa o OM seguinte ao HOMO, ou seja, o de menor energia, não populado. Por exemplo, no N_2, o HOMO é o OM σ_{2p} e o LUMO é o OM π^*_{2p} (Figura 9.43).

A diferença de energia entre HOMO e LUMO — conhecida como a diferença HOMO–LUMO — está relacionada à menor energia necessária para excitar os elétrons na molécula. Substâncias incolores ou brancas geralmente têm uma grande diferença HOMO–LUMO, de modo que a luz visível não tem energia suficiente para excitar os elétrons para um nível superior. A energia mínima necessária para excitar um elétron do HOMO para LUMO no N_2 corresponde à luz com comprimento de onda inferior a 200 nm, que está dentro do espectro ultravioleta. ∞∞ (Seção 6.4) Como resultado, o N_2 não pode absorver luz visível e, portanto, é incolor.

A magnitude da diferença de energia entre estados eletrônicos ocupados e não ocupados é essencial para a conversão da energia solar. Idealmente, queremos uma substância que absorva o máximo possível de fótons solares, para converter a energia desses fótons em energia utilizável. O dióxido de titânio é um material facilmente disponível, que pode ser, de certo modo, eficiente em converter luz em eletricidade. Entretanto, o TiO_2 é branco e absorve apenas uma pequena quantidade de energia solar radiante. Cientistas estão trabalhando para desenvolver células solares nas quais o TiO_2 é associado à moléculas altamente coloridas, cujas diferenças HOMO–LUMO correspondem à região do visível e do infravermelho próximo — moléculas que podem absorver mais do espectro solar. Se o HOMO dessas moléculas é superior em energia ao HOMO do TiO_2, a excitação dos elétrons flui das moléculas para o TiO_2, gerando eletricidade quando o dispositivo for iluminado com luz e conectado a um circuito externo.

A conversão eficiente de energia solar promete ser uma das áreas mais importantes e interessantes do futuro, tanto do ponto de vista do desenvolvimento científico quanto do tecnológico. Muitos alunos de química podem acabar trabalhando em áreas que vão impactar o portfólio da energia mundial.

Exercícios relacionados: 9.109, 9.120, Elabore um experimento

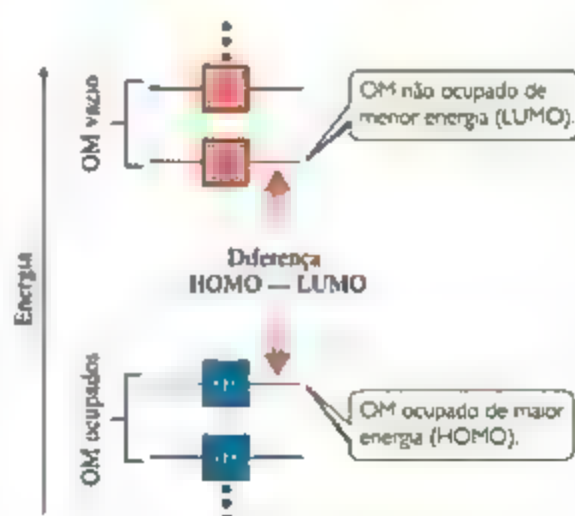



Figura 9.47 Definição do orbital molecular ocupado de maior energia e do não ocupado de menor energia. A diferença de energia entre eles é a diferença HOMO–LUMO.

Completamos o diagrama do OM para o NO preenchendo os OM da Figura 9.46 com 11 elétrons de valência. Oito elétrons ligantes e três antiligantes dão a ordem de ligação de $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$, que coincide melhor com os experimentos do que com a estrutura de Lewis. O elétron desemparelhado está localizado em um dos OM π^*_{2p}, que tem uma contribuição maior do átomo de N. (Poderíamos ter colocado esse elétron tanto no OM π^*_{2p} da esquerda quanto no da direita). Assim, a estrutura de Lewis que coloca o elétron desemparelhado no nitrogênio (preferencial com base na carga formal) é a descrição mais precisa da verdadeira distribuição eletrônica na molécula.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O enxofre elementar é um sólido amarelo formado por moléculas de S_8. A estrutura molecular do S_8 é um anel retorcido, com oito membros (veja Figura 7.27). Aquecer o enxofre elementar em altas temperaturas produz moléculas de S_2 gasoso:

$$S_8(s) \longrightarrow 4S_2(g)$$

(a) Qual elemento do segundo período tem a configuração eletrônica que mais se assemelha à do enxofre? (b) Use o modelo VSEPR para prever os ângulos da ligação S–S–S no S_8 e a hibridização de S no S_8. (c) Use a teoria do OM para determinar a ordem da ligação enxofre-enxofre no S_2. Você acha que essa molécula é diamagnética ou paramagnética? (d) Use a entalpia média de ligação (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia dessa reação. Essa reação é exotérmica ou endotérmica?

SOLUÇÃO

(a) O enxofre é um elemento do grupo 6A com configuração eletrônica $[Ne]3s^23p^4$. Espera-se que ele seja mais eletronicamente similar ao oxigênio (configuração eletrônica $[He]2s^22p^4$), que está imediatamente acima dele na tabela periódica.

(b) A estrutura de Lewis do S_8 é:

Há uma ligação simples entre cada par de átomos de S e dois pares de elétrons isolados em cada átomo de S. Assim, vemos quatro domínios eletrônicos em torno de cada átomo de S e esperamos que haja uma geometria do domínio eletrônico tetraédrica correspondente à hibridização sp^3. Por causa dos pares não ligantes, esperamos que os ângulos S–S–S meçam pouco menos que 109,5°, o ângulo tetraédrico. Experimentalmente, o ângulo S–S–S do S_8 é 108°, em concordância com as previsões. Curiosamente, se o S_8 fosse um anel plano, ele teria ângulos S–S–S de 135°. Em vez disso, o anel de S_8 é retorcido para acomodar os menores ângulos determinados pela hibridização sp^3.

(c) Os OM do S_2 são análogos aos do O_2, mesmo que os OM do S_2 sejam construídos a partir dos orbitais atômicos 3*s* e 3*p* do enxofre. Além disso, o S_2 tem o mesmo número de elétrons de valência do O_2. Desse modo, por analogia ao O_2, esperamos que o S_2 tenha uma ordem de ligação 2 (uma ligação dupla), e que seja paramagnético, com dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares π^*_{3p} do S_2.

(d) Estamos considerando a reação na qual a molécula de S_8 se desfaz em quatro moléculas de S_2. Com base nos itens (b) e (c), vemos que o S_8 tem ligações S–S simples e o S_2 tem ligações S=S duplas. Portanto, durante a reação, estamos quebrando oito ligações S–S simples e formando quatro ligações S=S duplas. Podemos estimar a entalpia da reação aplicando a Equação 8.12 e a entalpias médias de ligação da Tabela 8.4.

$\Delta H_{rea} = 8D(S\text{–}S) - 4D(S{=}S) = 8(266\,kJ) - 4(418\,kJ) = +456\,kJ$

Lembre-se de que $D(X\text{–}Y)$ representa a entalpia da ligação X–Y. Como $\Delta H_{rea} > 0$, a reação é endotérmica. (Seção 5.4) O alto valor positivo de ΔH_{rea} indica que altas temperaturas são necessárias para que a reação ocorra.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

GEOMETRIAS MOLECULARES (INTRODUÇÃO E SEÇÃO 9.1) A forma e o tamanho das moléculas tridimensionais são determinados pelo **ângulo de suas ligações** e pelo comprimento da ligação. Moléculas com um átomo central A, circundadas por *n* átomos B, chamadas AB_n, aceitam uma grande variedade de formas geométricas, dependendo do valor de *n* e dos átomos envolvidos. Na maioria esmagadora dos casos, a geometria tem cinco formas básicas (linear, trigonal plana, tetraédrica, bipiramidal trigonal e octaédrica).

MODELO VSEPR (SEÇÃO 9.2) O modelo de **repulsão dos pares de elétrons da camada de valência** (VSEPR) racionaliza a geometria molecular, baseando-se na repulsão entre os **domínios eletrônicos**, que são regiões em torno do átomo central nas quais é mais provável de serem encontrados os elétrons. Os **pares de elétrons ligantes**, que são aqueles que fazem as ligações, e os **pares de elétrons não ligantes**, também chamados de **pares isolados**, criam domínios eletrônicos em torno do átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os domínios eletrônicos são

orientados de modo que minimizam as repulsões eletrostáticas, ou seja, ficam o mais distante possível uns dos outros.

Domínios eletrônicos de pares não ligantes exercem uma repulsão ligeiramente maior do que aquela exercida por pares ligantes, levando à determinadas posições favoráveis aos pares não ligantes e desvios dos ângulos de ligação dos seus valores ideais. Domínios eletrônicos de ligações múltiplas exercem uma repulsão ligeiramente maior do que aqueles com ligação simples. A disposição dos domínios eletrônicos ligantes em torno dos átomos é chamada de **geometria molecular**

POLARIDADE MOLECULAR (SEÇÃO 9.3) O momento de dipolo de uma molécula poliatômica depende da soma vetorial dos momentos de dipolo associados às ligações individuais, chamada de **dipolo de ligação**. Algumas formas moleculares, como a linear AB_2 e a trigonal plana AB_3, levam ao cancelamento do dipolo da ligação, produzindo uma molécula apolar, aquela na qual o momento de dipolo é igual a zero. Em outras, como a angular AB_2 e a piramidal AB_3, o dipolo de ligação não é cancelado e a molécula é polar (ou seja, o momento de dipolo será diferente de zero).

LIGAÇÃO COVALENTE E A TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (SEÇÃO 9.4) A **teoria da ligação de valência** é uma extensão da noção das ligações dos pares eletrônicos de Lewis. Na teoria da ligação de valência, as ligações covalentes são formadas quando os orbitais atômicos de átomos vizinhos se sobrepõem uns aos outros. A região de sobreposição apresenta maior estabilidade para os dois elétrons por causa da atração simultânea exercida pelos dois núcleos. Quanto maior for a sobreposição entre dois orbitais, mais forte será a ligação formada.

ORBITAIS HÍBRIDOS (SEÇÃO 9.5) Estendendo o conceito da teoria das ligações de valência para moléculas poliatômicas, devemos visualizar a mistura dos orbitais *s* e *p* para formar **orbitais híbridos**. O processo de **hibridização** produz orbitais atômicos híbridos com um lobo grande destinado a se sobrepor aos orbitais de outro átomo para formar uma ligação. Orbitais híbridos também podem acomodar pares não ligantes. Um tipo particular de hibridização pode ser associado a cada uma das três geometrias de domínio eletrônico mais comuns (linear = sp, trigonal plana = sp^2 e tetraédrica = sp^3). A ligação em moléculas hipervalentes não é tão facilmente discutida em relação aos orbitais híbridos.

LIGAÇÕES MÚLTIPLAS (SEÇÃO 9.6) Ligações covalentes nas quais a densidade eletrônica fica ao longo da linha que conecta os átomos (o eixo internuclear) são chamadas de **ligações sigma** (σ). As ligações também podem se formar a partir de sobreposições laterais de orbitais *p*. Tal ligação é chamada de **ligação pi** (π). Uma ligação dupla, como a que temos no C_2H_4, consiste em uma ligação σ e uma ligação π, cada átomo de carbono tem um **orbital p_π** não hibridizado, e esses são os orbitais que se sobrepõem para formar a ligação π. Uma ligação tripla, como a de C_2H_2, consiste em uma ligação σ e duas ligações π. A formação de uma ligação π requer que a molécula adote uma orientação específica. Por exemplo, os dois grupos de CH_2 no C_2H_4 devem estar no mesmo plano. O resultado disso é que a presença de ligações π introduz rigidez às moléculas. Em moléculas com ligações múltiplas e mais de uma estrutura de ressonância, como a de C_6H_6, as ligações π são **deslocalizadas**, isto é, a ligação π se espalha por vários átomos.

ORBITAIS MOLECULARES (SEÇÃO 9.7) A **teoria dos orbitais moleculares** é outro modelo utilizado para descrever as ligações nas moléculas. Nesse modelo, os elétrons são encontrados em estados de energia permitidos, chamados **orbitais moleculares** (OM). O OM pode se estender sobre todos os átomos da molécula. Como nos orbitais atômicos, o orbital molecular tem uma energia definida e pode acomodar dois elétrons de *spins* diferentes. Podemos construir orbitais moleculares ao combinar orbitais atômicos em diferentes centros atômicos. Simplificando, a combinação de dois orbitais atômicos leva à formação de dois OM, um com menor energia e um com maior energia em relação à energia dos orbitais atômicos. O OM de menor energia concentra a densidade de carga na região entre os núcleos e é chamado de **orbital molecular ligante**. O OM de maior energia exclui elétrons da região entre os núcleos e é chamado de **orbital molecular antiligante**. OM antiligantes excluem a densidade eletrônica da região entre os núcleos e têm um **plano nodal** — lugar no qual a densidade eletrônica é igual zero — entre os núcleos. A ocupação de OM ligantes favorece a formação de ligações, enquanto a ocupação de OM antiligantes desfavorece. Os OM ligantes e antiligantes formados a partir da combinação de orbitais *s* são **orbitais moleculares sigma** (σ), que ficam no eixo internuclear.

A combinação de orbitais atômicos e a energia relativa dos orbitais moleculares que são mostrados por um **diagrama de níveis de energia** (ou **orbital molecular**). Quando o número adequado de elétrons é colocado em um OM, podemos calcular a **ordem de ligação**, dada pela metade da diferença entre o número de elétrons em um OM ligante e o número de elétrons em um OM antiligante. A ordem de ligação 1 corresponde a uma ligação simples, e assim por diante. A ordem de ligação pode ser um número fracionário.

ORBITAIS MOLECULARES DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO (SEÇÃO 9.8) Elétrons em orbitais mais internos não contribuem para a ligação entre os átomos, então a descrição de um orbital molecular geralmente precisa considerar apenas os elétrons das subcamadas eletrônicas mais externas. Para descrever um OM de moléculas diatômicas homonucleares do segundo período, devemos considerar os OM que podem formar combinações de orbitais *p*. Os orbitais *p* que apontam diretamente um para o outro podem formar OM ligantes σ e OM antiligantes σ^*. Os orbitais *p* são perpendicularmente orientados ao eixo internuclear e se combinam para formar **orbitais moleculares pi** (π). Em moléculas diatômicas, os orbitais moleculares π ocorrem como um par de OM ligantes degenerados (mesma energia) e um par de OM antiligantes degenerados. Espera-se que um OM σ_{2p} ligante tenha menor energia do que um OM π_{2p} ligante, em razão da maior sobreposição dos orbitais *p* apontados ao longo do eixo internuclear. Entretanto, essa ordem é invertida em B_2, C_2 e N_2, por conta da interação entre os orbitais 2*s* e 2*p* de átomos diferentes.

A descrição de orbitais moleculares para moléculas diatômicas do segundo período produz ordens de ligação que estão de acordo com a estrutura de Lewis dessas moléculas. Além disso, o modelo prevê corretamente que o O_2 deve apresentar **paramagnetismo**, levando à atração da molécula ao campo magnético em razão da influência dos elétrons desemparelhados. Moléculas nas quais todos os elétrons estão emparelhados apresentam **diamagnetismo**, levando à uma fraca repulsão do campo magnético. Os orbitais moleculares de moléculas diatômicas heteronucleares estão, muitas vezes, intimamente relacionados aos das moléculas diatômicas homonucleares.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Prever as formas tridimensionais das moléculas, aplicando o modelo VSEPR (Seção 9.2).
- Determinar se a molécula é polar ou apolar, com base na sua geometria e nos momentos de dipolo das ligações individuais (Seção 9.3).
- Explicar o papel da sobreposição orbital na formação de ligações covalentes (Seção 9.4).
- Determinar a hibridização dos átomos nas moléculas, baseando-se na observação da estrutura molecular (Seção 9.5).
- Esboçar como os orbitais se sobrepõem para formar ligações sigma (σ) e pi (π) (Seção 9.6).
- Explicar a existência de ligações π deslocalizadas nas moléculas, como a de benzeno (Seção 9.6).
- Contar o número de elétrons em um sistema π deslocalizado (Seção 9.6).
- Explicar o conceito de orbitais moleculares ligantes e antiligantes e desenhar exemplos de OM σ e π (Seção 9.7).
- Fazer diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares e posicionar os elétrons neles para obter a ordem de ligação e as configurações eletrônicas de moléculas diatômicas, aplicando a teoria do orbital molecular (Seção 9.7 e 9.8).
- Correlacionar ordem de ligação, força da ligação (entalpia da ligação), comprimento da ligação e propriedades magnéticas com a descrição dos orbitais moleculares das moléculas (Seção 9.8).

EQUAÇÕES-CHAVE

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2}(\text{n}^{\text{o}} \text{ de elétrons ligantes} - \text{n}^{\text{o}} \text{ de elétrons antiligantes}) \qquad [9.1]$$

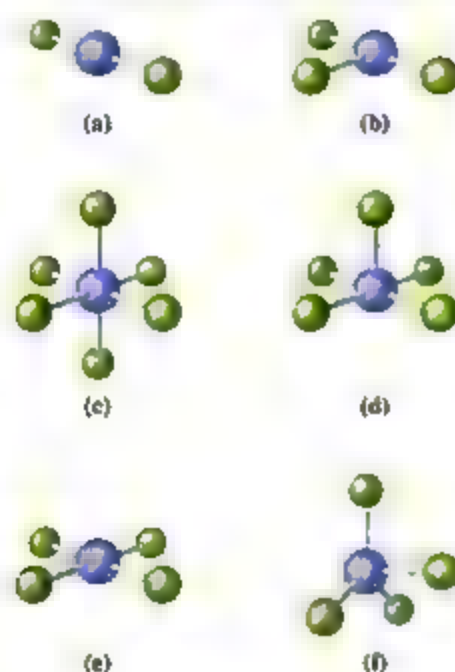
EXERCÍCIOS SELECIONADOS

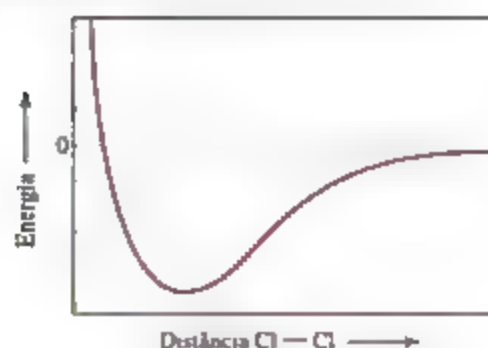
VISUALIZANDO CONCEITOS

9.1 Certa molécula AB_4 tem o formato de "gangorra":

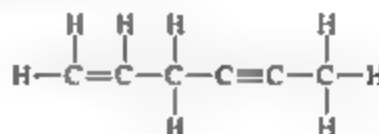
De qual das geometrias fundamentais mostradas na Figura 9.3 você poderia remover um ou mais átomos para criar uma molécula com esse formato de gangorra? [Seção 9.1]

9.2 (a) Se esses três balões são do mesmo tamanho, qual é o ângulo formado entre o balão vermelho e o verde? (b) Se mais ar é colocado no balão azul para que ele fique maior, o ângulo entre os balões vermelho e verde vai diminuir, aumentar ou permanecer igual? (c) Qual dos aspectos do modelo VSEPR é ilustrado pela parte (b): (i) A geometria do domínio eletrônico para os quatro domínios eletrônicos é tetraédrica; (ii) O domínio eletrônico para pares não ligantes é maior do que para pares ligantes; (iii) A hibridização que corresponde a uma geometria do domínio eletrônico trigonal plana é sp^2. [Seção 9.2]

9.3 Para cada molécula (a)-(f), indique quantas geometrias de domínio eletrônico diferentes estão de acordo com a geometria molecular mostrada. [Seção 9.2]

9.4 A molécula mostrada aqui é o difluorometano (CH_2F_2), usada como um refrigerante chamado R-32. **(a)** Com base nesta estrutura, quantos domínios eletrônicos rodeiam o átomo de C dessa molécula? **(b)** A molécula poderia ter um momento de dipolo diferente de zero? **(c)** Se a molécula for polar, qual das afirmações a seguir descreve a direção do vetor do momento de dipolo total na molécula: (i) de um átomo de carbono para um átomo de flúor; (ii) de um átomo de carbono a um ponto no meio do caminho para os átomos de flúor; (iii) de um átomo de carbono a um ponto no meio do caminho para os átomos de hidrogênio; ou (iv) de um átomo de carbono para um átomo de hidrogênio? [Seções 9.2 e 9.3]

9.5 O gráfico a seguir mostra a energia potencial de dois átomos de Cl como uma função da distância entre eles. **(a)** Ao que corresponde uma energia nula nesse diagrama? **(b)** De acordo com o modelo de ligação de valência, por que a energia diminui à medida que os átomos de Cl se movem de uma grande separação para uma menor? **(c)** Qual é o significado da distância Cl–Cl no ponto mínimo do gráfico? **(d)** Por que a energia aumenta em distâncias Cl–Cl menores que o ponto mínimo do gráfico? **(e)** Como você pode estimar a força da ligação Cl–Cl por meio dessa representação? [Seção 9.4]

9.6 O diagrama de orbital a seguir apresenta a última etapa na formação de orbitais híbridos de um átomo de silício. **(a)** Qual das afirmações a seguir descreve melhor o que aconteceu antes da etapa ilustrada no diagrama: (i) Dois elétrons 3*p* se tornaram desemparelhados, (ii) Um elétron foi promovido do orbital 2*p* para o orbital 3*s*, ou (iii) Um elétron foi promovido do orbital 3*s* para o orbital 3*p*?; **(b)** Qual tipo de orbital híbrido é produzido nessa hibridização? [Seção 9.5]

9.7 No hidrocarboneto

```
    H   H   H           H
    |   |   |           |
H — C = C — C — C ≡ C — C — H
            |           |
            H           H
```

(a) Qual é a hibridização de cada átomo de carbono na molécula? **(b)** Quantas ligações σ há na molécula? **(c)** Quantas ligações π? **(d)** Identifique todos os ângulos de ligação de 120° na molécula. [Seção 9.6]

9.8 A ilustração a seguir mostra a sobreposição de dois orbitais híbridos que formam a ligação em um hidrocarboneto. **(a)** Qual dos seguintes tipos está se formando: (i) C–C σ, (ii) C–C π, ou (iii) C–H σ?; **(b)** Qual das alternativas a seguir poderia representar o hidrocarboneto: (i) CH_4, (ii) C_2H_6, (iii) C_2H_4, ou (iv) C_2H_2? [Seção 9.6]

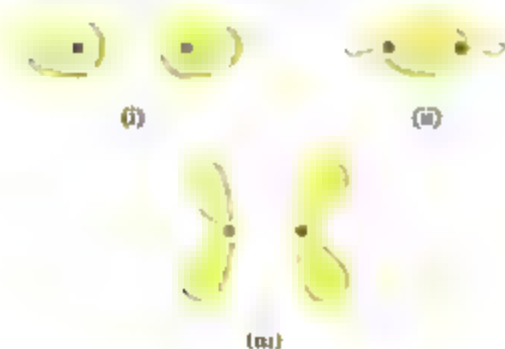
9.9 A molécula mostrada a seguir chama-se *furano*. Ela é representada de forma abreviada, como geralmente é feito com moléculas orgânicas, na qual os átomos de hidrogênio não são mostrados.

(a) Qual é a fórmula molecular do furano? (b) Quantos elétrons de valência têm na molécula? (c) Qual é a hibridização de cada átomo de carbono? (d) Quantos elétrons há no sistema π da molécula? (e) Os ângulos de ligação C–C–C do furano são muito menores do que os do benzeno. A razão provável para isso é: (i) A hibridização dos átomos de carbono do furano é diferente da do benzeno, (ii) O furano não tem outra estrutura de ressonância equivalente à apresentada anteriormente, (iii) Os átomos em um anel de cinco membros são forçados a adotar um ângulo menor do que o de anel com seis membros. [Seção 9.5]

9.10 A representação a seguir é parte de um diagrama de níveis de energia de orbital molecular para OM, construídos a partir de orbitais atômicos 1*s*.

(a) Quais classificações devem ser dadas para os dois OM mostrados? (b) O diagrama de nível de energia poderia servir para qual das moléculas ou íons a seguir: H_2, He_2, H_2^+, He_2^+ ou H_2^-?

(c) Qual é a ordem de ligação da molécula ou do íon? (d) Se um elétron for adicionado ao sistema, em qual dos OM ele será adicionado? [Seção 9.7]

9.11 Para cada uma destas representações de superfície limite de orbitais moleculares, identifique: (a) os orbitais atômicos (*s* ou *p*) utilizados para construir o OM, (b) o tipo de OM (σ ou π), (c) se o OM é ligante ou antiligante, e (d) a localização dos planos nodais. [Seção 9.7 e 9.8]

9.12 O diagrama a seguir mostra o OM ocupado de maior energia de uma molécula neutra CX, em que o elemento X está no mesmo período da tabela periódica de C. (a) Com base no número de elétrons, você pode determinar a identidade de X? (b) A molécula seria diamagnética ou paramagnética? (c) Considere o OM π_{2p} dessa molécula. Você acha que ele tem uma contribuição orbital atômica maior de C, de X ou que ele é uma mistura igual dos orbitais atômicos dos dois átomos? [Seção 9.8]

GEOMETRIAS MOLECULARES, MODELO VSEPR (SEÇÕES 9.1 E 9.2)

9.13 Uma molécula AB_2 é descrita como linear e o comprimento da ligação A–B é conhecido. (a) Essa informação descreve completamente a geometria dessa molécula? (b) Você consegue dizer quantos pares de elétrons não ligantes estão em torno do átomo de A com base nessa informação?

9.14 (a) O metano (CH_4) e o íon perclorato (ClO_4^-) são ambos descritos como tetraédricos. O que isso indica a respeito de seus ângulos de ligação? (b) A molécula NH_3 é piramidal trigonal, enquanto a de BF_3 é trigonal plana. Em qual dessas moléculas as ligações estão no mesmo plano?

9.15 De que maneira uma pirâmide trigonal se diferencia de um tetraedro no que diz respeito à geometria molecular?

9.16 Descreva os ângulos de ligação encontrados em cada uma das estruturas moleculares a seguir: (a) trigonal plana, (b) tetraédrica, (c) octaédrica, (d) linear.

9.17 (a) Como se determina o número de domínios eletrônicos de uma molécula ou íon? (b) Qual é a diferença entre um *domínio eletrônico ligante* e um *domínio eletrônico não ligante*?

9.18 Você acredita que o domínio de um par de elétrons não ligantes no NH_3 é maior ou menor em tamanho que o do PH_3?

9.19 Em qual destas moléculas ou íons a presença de pares de elétrons não ligantes surte efeito na geometria da molécula? (a) SiH_4, (b) PF_3, (c) HBr, (d) HCN, (e) SO_2.

9.20 Para qual das moléculas a seguir você pode prever com certeza os ângulos das ligações em torno do átomo central, e para qual você não tem certeza? Explique cada caso. (a) H_2S, (b) BCl_3, (c) CH_3I, (d) CBr_4, (e) $TeBr_4$.

9.21 Quantos pares de elétrons não ligantes existem em cada uma das moléculas a seguir (a) $(CH_3)_2S$, (b) HCN, (c) H_2C_2, (d) CH_3F?

9.22 Descreva as características da geometria do domínio eletrônico de cada um dos números de domínios eletrônicos em torno do átomo central: (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6.

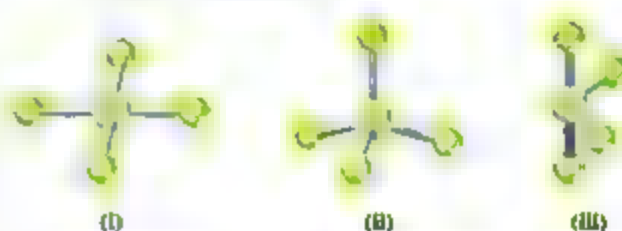
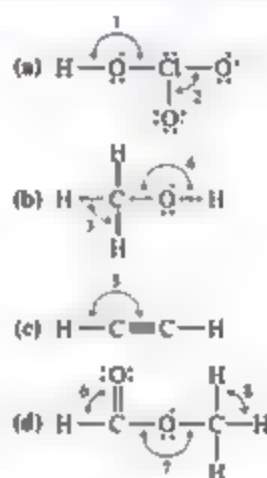
9.23 Determine o domínio eletrônico e a geometria molecular de uma molécula que tem o seguinte domínio eletrônico em seu átomo central: (a) quatro domínios ligantes e nenhum domínio não ligante, (b) três domínios ligantes e dois domínios não ligantes, (c) cinco domínios ligantes e um domínio não ligante, (d) quatro domínios ligantes e dois domínios não ligantes.

9.24 Qual é a geometria do domínio eletrônico e a geometria molecular de uma molécula que tem o seguinte domínio eletrônico em seu átomo central: (a) três domínios ligantes e nenhum domínio não ligante, (b) três domínios ligantes e um domínio não ligante, (c) dois domínios ligantes e dois domínios não ligantes.

9.25 Determine a geometria do domínio eletrônico e a geometria molecular das seguintes moléculas e íons: (a) HCN, (b) SO_3^{2-}, (c) SF_4, (d) PF_6^-, (e) NH_3Cl^+, (f) N_3^-.

9.26 Represente a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes moléculas e íons, e determine sua geometria de domínio eletrônico e a geometria molecular: (a) AsF_3, (b) CH_3^+, (c) BrF_3, (d) ClO_3^-, (e) XeF_2, (f) BrO_2^-.

9.27 A figura a seguir mostra modelos de bola e vareta para os três formatos possíveis de uma molécula AF_3. (a) Para cada estrutura, determine a geometria do domínio eletrônico na qual a geometria molecular é baseada. (b) Para cada estrutura, quantos domínios eletrônicos não ligantes há no átomo A? (c) Qual dos elementos a seguir produz uma molécula de AF_3 com o mesmo formato de (ii): Li, B, N, Al, P, Cl? (d) Nomeie um elemento A o qual é esperado que conduza à estrutura AF_3 mostrada em (iii). Explique seu raciocínio.

9.28 A figura a seguir mostra uma estrutura de bolas e varetas para os três formatos possíveis de uma molécula AF_4. (a) Para cada estrutura, determine a geometria do domínio eletrônico na qual a geometria molecular é baseada. (b) Para cada estrutura, quantos domínios eletrônicos não ligantes têm no átomo A? (c) Qual dos elementos a seguir leva a uma molécula AF_4 com o mesmo formato de (iii): Be, C, S, Se, Si, Xe? (d) Nomeie um elemento A o qual é esperado que leve à estrutura AF_4 mostrada em (i).

9.29 Determine os valores aproximados para os ângulos de ligação indicados nas seguintes moléculas:

(a) H—O—Cl—O (ângulos 1 e 2; Cl ligado também a :O:)

(b) H—C—O—H (C ligado a dois H; ângulos 3 e 4)

(c) H—C≡C—H (ângulo 5)

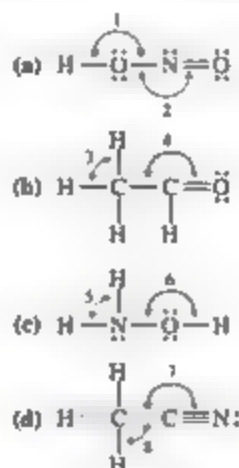
(d) H—C(=O)—O—C—H (C ligado a H; ângulos 6, 7 e 8)

9.30 Determine os valores aproximados dos ângulos de ligação indicados nas seguintes moléculas:

(a) H—O—N=O (ângulos 1 e 2)

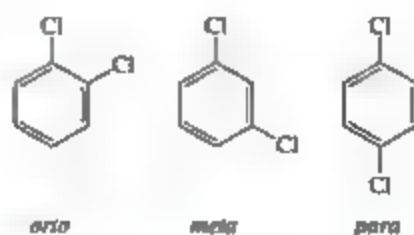
(b) H—C—C=O (C ligado a dois H, C ligado a H; ângulos 3 e 4)

(c) H—N—O—H (N ligado a H; ângulos 5 e 6)

(d) H—C—C≡N: (C ligado a dois H; ângulos 7 e 8)

9.31 As três variantes NH_2^-, NH_3 e NH_4^+ têm ângulos de ligação H–N–H de 105°, 107° e 109°, respectivamente. Explique a variação dos ângulos de ligação.

9.32 Em qual das seguintes moléculas ou íons AF_n há mais de um ângulo de ligação F–A–F: SiF_4, PF_5, SF_4, AsF_3?

9.33 (a) Explique por que o BrF_4^- é quadrado plano, enquanto o BF_4^- é tetraédrico. (b) Como você espera que o ângulo da ligação H–X–H varie na série H_2O, H_2S, H_2Se? Explique. (*Dica:* o tamanho de um domínio de par de elétrons depende, em parte, da eletronegatividade do átomo central.)

9.34 (a) Explique por que os íons a seguir têm ângulos de ligação diferentes: ClO_2^- e NO_2^-. Determine o ângulo de ligação em cada caso. (b) Explique por que a molécula XeF_2 é linear.

GEOMETRIA E POLARIDADE DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS (SEÇÃO 9.3)

9.35 Qual é a distinção entre um dipolo de ligação e um momento de dipolo molecular?

9.36 Considere uma molécula com fórmula AX_3. Supondo que a ligação A–X é polar, como você espera que o momento de dipolo da molécula AX_3 mude à medida que o ângulo da ligação X–A–X aumente de 100° para 120°?

9.37 (a) O SCl_2 tem um momento de dipolo? Se sim, em que direção o dipolo resultante aponta? (b) O $BeCl_2$ tem um momento de dipolo? Se sim, em qual direção o dipolo resultante aponta?

9.38 (a) A molécula de PH_3 é polar. Isso oferece prova experimental de que a molécula não pode ser plana? Explique. (b) O ozônio, O_3, tem um momento de dipolo pequeno. Como isso pode ser possível se todos os átomos são iguais?

9.39 (a) Quais condições devem ser atendidas para que uma molécula com ligações polares seja apolar? (b) Qual geometria significará uma molécula apolar para a geometria de AB_2, AB_3 e AB_4?

9.40 (a) Considere as moléculas de AF_3 do Exercício 9.27. Quais dessas terão um momento dipolar diferente de zero? (b) Qual das moléculas de AF_4 do Exercício 9.28 terão momento de dipolo igual a zero?

9.41 Determine se cada uma das moléculas a seguir é polar ou apolar: (a) IF, (b) CS_2, (c) SO_3, (d) PCl_3, (e) SF_6, (f) IF_5.

9.42 Preveja se cada uma das moléculas a seguir é polar ou não polar: (a) CCl_4, (b) NH_3, (c) SF_4, (d) XeF_4, (e) CH_3Br, (f) GaH_3.

9.43 O dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tem três formas (isômeros) e cada uma delas é uma substância diferente. (a) Represente a estrutura de Lewis dos três isoméricas; todos têm uma ligação dupla carbono–carbono. (b) Qual desses isômeros tem um momento de dipolo igual a zero? (c) Quantas formas isoméricas pode ter o cloroetileno, C_2H_3Cl? Espera-se que elas tenham momentos de dipolo?

9.44 O diclorobenzeno, $C_6H_4Cl_2$, é encontrado em três formas (isômeros) chamadas: *orto*, *meta* e *para*.

orto *meta* *para*

Qual desses tem um momento de dipolo diferente de zero?

SOBREPOSIÇÃO ORBITAL, ORBITAIS HÍBRIDOS (SEÇÕES 9.4 E 9.5)

9.45 (a) O que significa o termo *sobreposição orbital*? (b) Descreva o que é uma ligação química com relação à densidade eletrônica entre dois átomos.

9.46 Faça esboços que ilustrem a sobreposição entre os seguintes orbitais de dois átomos: (a) os orbitais 2*s* em cada átomo, (b) os dois orbitais $2p_z$ em cada átomo (considere que ambos os átomos estão no eixo *z*), (c) o orbital 2*s* em um átomo e o orbital $2p_z$ em outro átomo.

9.47 Considere a ligação da molécula MgH_2. (a) Represente a estrutura de Lewis para a molécula e preveja sua geometria molecular. (b) Qual esquema de hibridização é usado no MgH_2? (c) Faça um esboço de uma das ligações entre dois elétrons entre um orbital híbrido do Mg e um orbital atômico 1*s* do H.

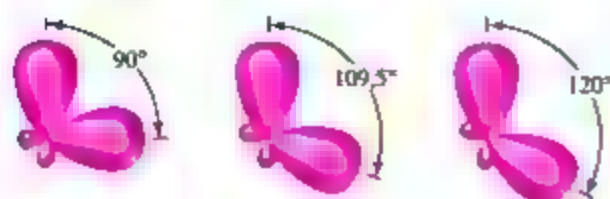
9.48 Como você espera que a magnitude da sobreposição da ligação dos orbitais atômicos varie na série IF, ICl, IBr e I_2? Explique sua resposta.

9.49 (a) Começando com um diagrama de orbital de um átomo de boro, indique os passos necessários para construir orbitais híbridos adequados para descrever a ligação no BF_3. (b) Que nome se dá aos orbitais híbridos construídos em (a)? (c) Faça um esboço dos maiores lobos dos orbitais híbridos construídos no item (a). (d) Há algum orbital atômico de valência deixado não hibridizado no B? Em caso afirmativo, como eles estão orientados em relação aos orbitais híbridos?

9.50 (a) Começando com o diagrama orbital de um átomo de enxofre, descreva as etapas necessárias para construir orbitais híbridos adequados para descrever a ligação no SF_2. (b) Que nome se dá aos orbitais híbridos construídos em (a)? (c) Faça um esboço dos grandes lobos desses orbitais híbridos. (d) O esquema de hibridização obtido no item (a) seria adequado para SF_4? Explique.

9.51 Indique a hibridização do átomo central do (a) BCl_3, (b) $AlCl_4^-$, (c) CS_2, (d) GeH_4.

9.52 Indique a hibridização do átomo central do (a) $SiCl_4$, (b) HCN, (c) SO_3, (d) $TeCl_2$.

9.53 A seguir, são mostrados três pares de orbitais híbridos, cada conjunto com um ângulo característico. Para cada par, determine o tipo de hibridização, se houver, que poderia levar a orbitais híbridos com os ângulos especificados.

9.54 (a) Que geometria e hibridização do átomo central você esperaria para a série BH_4^-, CH_4, NH_4^+? (b) O que você esperaria da magnitude e da direção dos dipolos de ligação na série? (c) Escreva as fórmulas das espécies análogas dos elementos do terceiro período; você espera que eles tenham a mesma hibridização no átomo central?

LIGAÇÕES MÚLTIPLAS (SEÇÃO 9.6)

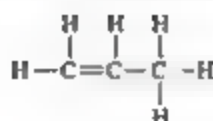
9.55 (a) Faça uma ilustração que mostre como dois orbitais *p* em dois átomos diferentes podem ser combinados para fazer uma ligação σ. (b) Faça um esboço de como uma ligação π é construída a partir de orbitais *p*. (c) Qual geralmente é mais forte, a ligação σ ou a ligação π? Explique. (d) Dois orbitais *s* podem se combinar para formar uma ligação π? Explique.

9.56 (a) Se os orbitais atômicos de valência de um átomo são hibridizados *sp*, quantos orbitais *p* não hibridizados permanecem na camada de valência? Quantas ligações π o átomo pode formar? (b) Imagine que você pudesse segurar dois átomos que estão ligados um ao outro, rotacioná-los sem mudar o comprimento da ligação. Seria mais fácil rotacionar uma ligação simples σ ou uma ligação dupla (σ e π), ou não faria diferença?

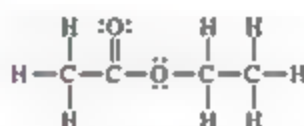
9.57 (a) Represente a estrutura de Lewis para o etano (C_2H_6), o etileno (C_2H_4) e o acetileno (C_2H_2). (b) Qual a hibridização dos átomos de carbono em cada molécula? (c) Determine qual molécula é plana (se houver). (d) Quantas ligações σ e π há em cada molécula?

9.58 Os átomos de nitrogênio no N_2 participam de ligações múltiplas, enquanto que os da hidrazina, N_2H_4, não. (a) Represente a estrutura de Lewis para ambas as moléculas. (b) Qual é a hibridização dos átomos de nitrogênio em cada molécula? (c) Qual molécula tem a ligação N–N mais forte?

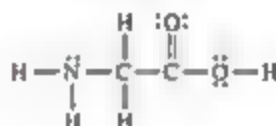
9.59 O propileno, C_3H_6, é um gás usado para formar um importante polímero: o polipropileno. Sua estrutura de Lewis é:

```
    H   H   H
    |   |   |
H — C = C — C — H
            |
            H
```

(a) Qual é o número total de elétrons de valência na molécula de propileno? (b) Quantos elétrons de valência são usados para formar ligações σ na molécula? (c) Quantos elétrons de valência são usados para formar ligações π na molécula? (d) Quantos elétrons de valência permanecem como pares não ligantes na molécula? (e) Qual a hibridização em cada átomo de carbono da molécula?

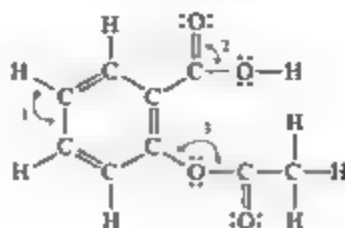
9.60 O acetato de etila, $C_4H_8O_2$, é uma substância perfumada, usada tanto como solvente quanto como aromatizante. Sua estrutura de Lewis é:

```
    H  :O:      H   H
    |   ||      |   |
H — C — C — Ö — C — C — H
    |           |   |
    H           H   H
```

(a) Qual é a hibridização de cada átomo de carbono na molécula? (b) Qual é o número total de elétrons de valência no acetato de etila? (c) Quantos elétrons de valência são usados para formar ligações σ na molécula? (d) Quantos elétrons de valência são usados para formar ligações π na molécula? (e) Quantos elétrons de valência permanecem como pares não ligantes na molécula?

9.61 Considere a estrutura de Lewis da glicina, o aminoácido mais simples:

```
        H  :O:
        |   ||
H — N̈ — C — C — Ö — H
    |   |
    H   H
```

(a) Quais são os ângulos da ligação aproximados em torno de cada um dos dois átomos de carbono, e quais são as hibridizações dos orbitais de cada um deles? (b) Quais são as hibridizações dos orbitais nos dois oxigênios e no átomo de nitrogênio, e quais são os ângulos de ligação aproximados do nitrogênio? (c) Qual é o número total de ligações σ em toda a molécula, e qual é o número total de ligações π?

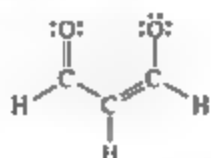
9.62 O ácido acetilsalicílico, mais conhecido como aspirina, tem a seguinte estrutura de Lewis:

```
        H       :O:
        |       ||  2
 H      C       C — Ö — H
   \  ⁄   \   ⁄
 1   C      C
     ||     ||   3      H
     C      C           |
   ⁄  \   ⁄   \         |
 H      C       Ö — C — C — H
        |           ||  |
        H          :O:  H
```

(a) Quais são os valores aproximados dos ângulos de ligação classificados como 1, 2 e 3? (b) Quais orbitais híbridos são usados em torno do átomo central em cada um desses ângulos? (c) Quantas ligações σ existem na molécula?

9.63 (a) Qual é a diferença entre a ligação π localizada e a deslocalizada? (b) Como você pode determinar se a molécula ou o íon vai exibir ligações π deslocalizadas? (c) A ligação π no NO_2^- é localizada ou deslocalizada?

9.64 (a) Represente apenas uma estrutura de Lewis para o SO_3 e determine a hibridização do átomo de S. (b) Existem outras estruturas de Lewis equivalentes para a molécula? (c) Você esperaria que o SO_3 apresentasse uma ligação π deslocalizada?

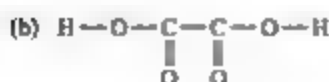
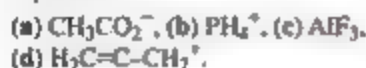
9.65 No íon formato, HCO_2^-, o átomo de carbono é o átomo central com os outros três átomos ligados a ele. (a) Represente a estrutura de Lewis para o íon formato. (b) Qual hibridização do átomo de C? (c) Existem diferentes estruturas de ressonância equivalentes para o íon? (d) Quais dos átomos no íon tem orbitais p_π? (e) Quantos elétrons há no sistema π do íon?

9.66 Considere a estrutura de Lewis mostrada a seguir.

(a) A estrutura de Lewis ilustra uma molécula neutra ou um íon? Se for um íon, qual a sua carga? (b) Qual a hibridização em cada átomo de carbono? (c) Existem múltiplas estruturas de ressonância equivalentes para a espécie? (d) Qual dos átomos na espécie tem orbitais p_π? (e) Quantos elétrons há no sistema π da espécie?

9.67 Determine a geometria molecular de cada uma das moléculas a seguir:

(a) H—C≡C—C≡C—C≡N

(b) H—O—C(=O)—C(=O)—O—H

(c) H—N=N—H

9.68 Qual hibridização você espera para o átomo indicado em vermelho, em cada uma das seguintes espécies?
(a) $CH_3CO_2^-$, (b) PH_4^+, (c) AlF_3,
(d) $H_2C{=}C{-}CH_2^+$.

ORBITAIS MOLECULARES E MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO (SEÇÕES 9.7 E 9.8)

9.69 (a) Qual é a diferença entre orbitais híbridos e orbitais moleculares? (b) Quantos elétrons podem ser colocados no OM de uma molécula? (c) Orbitais moleculares antiligantes podem acomodar elétrons?

9.70 (a) Se você combinar dois orbitais atômicos em dois átomos diferentes para formar um novo orbital, ele será um orbital híbrido ou molecular? (b) Se você combinar dois orbitais atômicos em *um* átomo para formar um novo orbital, ele será um orbital híbrido ou molecular? (c) O princípio de exclusão de Pauli (Seção 6.7) se aplica aos OM? Explique.

9.71 Considere um íon H_2^+. (a) Faça um esboço dos orbitais moleculares do íon e desenhe o diagrama de níveis de energia. (b) Quantos elétrons há no íon H_2^+? (c) Escreva a configuração eletrônica do íon com relação aos seus OM. (d) Qual é a ordem de ligação do H_2^+? (e) Suponha que o íon é excitado pela luz, de modo que um elétron seja promovido de um OM de menor energia para um OM de maior energia. Você espera que o estado excitado do íon H_2^+ seja estável ou instável? (f) Qual das seguintes afirmações sobre o item (e) está correta: (i) A luz excita um elétron de um orbital ligante para um orbital antiligante, (ii) A luz excita um elétron de um orbital antiligante para um orbital ligante, ou (iii) No estado excitado, há mais elétrons ligantes que elétrons antiligantes?

9.72 (a) Faça o esboço de orbitais moleculares do íon H_2^- e desenhe o diagrama dos níveis de energia dele. (b) Escreva a configuração eletrônica do íon com relação aos seus OM. (c) Calcule a ordem de ligação no H_2^-. (d) Suponha que o íon é excitado pela luz, de modo que um elétron seja promovido de um OM de menor energia para um OM de maior energia. Você espera que o estado excitado íon H_2^- seja estável? (e) Qual das seguintes afirmações sobre item (d) está correta: (i) A luz excita um elétron de um orbital ligante para um orbital antiligante, (ii) A luz excita um elétron de um orbital antiligante para um orbital ligante, ou (iii) No estado excitado, há mais elétrons ligantes do que elétrons antiligantes?

9.73 Faça uma ilustração que mostre os três orbitais $2p$ em um átomo e os três orbitais $2p$ em outro átomo. (a) Imagine esses átomos se aproximando para se ligarem. Quantas ligações σ os dois conjuntos de orbitais $2p$ podem formar uns com os

outros? (b) Quantas ligações π os dois conjuntos de orbitais 2*p* podem formar uns com os outros? (c) Quantos orbitais antiligantes, e de que tipo, podem ser formados pelos dois conjuntos de orbitais 2*p*?

9.74 (a) Qual é a probabilidade de se encontrar um elétron no eixo internuclear se este elétron estiver em um orbital molecular π? (b) Para uma molécula diatômica homonuclear, quais semelhanças e diferenças existem entre um OM π_{2p} construído a partir de orbitais atômicos $2p_x$ e de OM π_{2p} feito de orbitais atômicos $2p_y$? (c) Como os OM π^*_{2p} formados de orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ diferem daqueles formados de OM π_{2p} em termos de distribuição de energia e distribuição de elétrons?

9.75 (a) Quais são as relações existentes entre a ordem de ligação, o comprimento da ligação e a energia da ligação? (b) De acordo com a teoria do orbital molecular, espera-se que exista o Be_2 ou o Be_2^+? Explique.

9.76 Explique: (a) O íon *peróxido*, O_2^{2-}, tem um comprimento de ligação mais longo que o *superóxido*, O_2^-. (b) As propriedades magnéticas do B_2 são consistentes com o fato do OM π_{2p} ter menor energia do que o OM σ_{2p}. (c) O íon O_2^{2+} tem uma ligação O–O mais forte que o próprio O_2.

9.77 (a) O que significa o termo *diamagnetismo*? (b) Como uma substância diamagnética responde a um campo magnético? (c) Qual dos íons a seguir espera-se que seja diamagnético: N_2^{2-}, O_2^{2-}, Be_2^+, C_2^-?

9.78 (a) O que significa o termo *paramagnetismo*? (b) Como se pode determinar se uma substância é paramagnética por meio de experimentos? (c) Qual dos íons a seguir espera-se que sejam paramagnéticos: O_2^+, N_2^{2-}, Li_2^+, O_2^{2-}? Para os íons que são paramagnéticos, determine o número de elétrons desemparelhados.

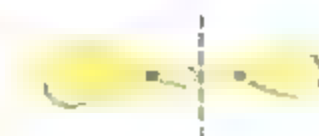
9.79 Com base nas figuras 9.35 e 9.43, escreva a configuração eletrônica do orbital molecular para (a) B_2^+, (b) Li_2^+, (c) N_2^+, (d) Ne_2^{2+}. Em cada caso, indique se a adição de um elétron ao íon aumentaria ou diminuiria a ordem de ligação das espécies.

9.80 Se considerarmos que os diagramas de nível de energia para moléculas diatômicas homonucleares mostrados na Figura 9.43 podem ser aplicados em moléculas diatômicas heteronucleares e íons, determine a ordem de ligação e o comportamento magnético de (a) CO^+, (b) NO^-, (c) OF^+, (d) NeF^+.

9.81 Determine as configurações eletrônicas do CN^+, do CN e do CN^-. (a) Qual espécie tem a ligação C–N mais forte? (b) Qual espécie tem elétrons desemparelhados, se houver?

9.82 (a) A molécula do óxido nítrico, NO, perde facilmente um elétron para formar o íon NO^+. Qual das afirmações a seguir é a melhor explicação para esse fenômeno: (i) O oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio, (ii) O elétron de maior energia no NO está no orbital molecular π^*_{2p}, ou (iii) O OM π^*_{2p} no NO está completamente preenchido. (b) Determine a ordem das forças de ligação N–O no NO, no NO^+ e no NO^-, e descreva as propriedades magnéticas de cada uma das espécies. (c) Os íons NO^+ e NO^- são isoeletrônicos (mesmo número de elétrons) com quais moléculas diatômicas homonucleares neutras?

[9.83] Considere os orbitais moleculares da molécula P_2. Assuma que os OM das moléculas diatômicos do terceiro período da tabela periódica são análogos aos dos do segundo período. (a) Quais orbitais atômicos de valência do P são usados para construir os OM de P_2? (b) A figura a seguir mostra um esboço de um dos OM do P_2. Qual é a classificação para esse OM? (c) Para a molécula de P_2, quantos elétrons ocupam o OM da figura? (d) Espera-se que o P_2 seja diamagnético ou paramagnético?

[9.84] A molécula de brometo de iodo, IBr, é um *composto inter-halogênico*. Considere que os orbitais moleculares do IBr são análogos aos da molécula diatômica homonuclear F_2. (a) Quais orbitais atômicos de valência do I e do Br são usados para construir os OM do IBr? (b) Qual é a ordem de ligação da molécula IBr? (c) Um dos OM de valência de IBr é esboçado a seguir. Por que as contribuições dos orbitais atômicos para esse OM diferem em tamanho? (d) Qual é a classificação desse OM? (e) Quantos elétrons ocupam o OM da molécula de IBr?

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

9.85 (a) Qual é a base física para o modelo VSEPR? (b) Ao aplicar o modelo VSEPR, contamos ligações duplas e triplas como um único domínio eletrônico. Como isso se justifica?

9.86 Uma molécula AB_3 é descrita com a geometria de domínio eletrônico bipiramidal trigonal. (a) Quantos domínios não ligantes têm no átomo A? (b) Com base na informação dada, qual das seguintes opções representa a geometria molecular da molécula: (i) trigonal plana, (ii) piramidal trigonal, (iii) em forma de T, ou (iv) tetraédrica?

9.87 Considere os seguintes íons XF_4: PF_4^-, BrF_4^-, ClF_4^+ e AlF_4^-. (a) Qual dos íons tem mais de um octeto de elétrons ao redor do átomo central? (b) Para qual dos íons a geometria de domínio eletrônico e a geometria molecular são iguais? (c) Qual dos íons tem uma geometria de domínio eletrônico octaédrica? (d) Qual dos íons vai exibir uma geometria molecular de gangorra?

9.88 Considere a molécula PF_4Cl. (a) Represente uma estrutura de Lewis para a molécula e determine a geometria do domínio eletrônico. (b) Qual você esperaria ocupar mais espaço, uma ligação P–F ou a P–Cl? Explique. (c) Determine a geometria molecular do PF_4Cl. Como sua resposta ao item (b) influenciou sua resposta ao item (c)? (d) Você espera que a molécula seja distorcida de sua geometria de domínio eletrônico ideal? Se sim, quanto ela se distorceria?

[9.89] Os vértices de um tetraedro correspondem a vértices alternados de um cubo. Usando geometria analítica, demostre que o ângulo formado ao se conectar dois dos vértices a um ponto no centro do cubo é de 109,5°, o ângulo característico de moléculas tetraédricas.

9.90 Preencha os espaços em branco do gráfico a seguir. Se a coluna da molécula estiver vazia, preencha com um exemplo que satisfaça as outras condições do resto da linha.

Molécula	Geometria do domínio eletrônico	Hibridização do átomo central	Momento de dipolo? Sim ou não
CO_2			
		sp^3	Sim
		sp^3	Não
	Trigonal plana		Não
SF_4			
	Octaédrica		Não
		sp^2	Sim
	Bipiramidal trigonal		[illegible]
XeF_2			

9.91 Com base nas estruturas de Lewis, determine o número de ligações σ e π em cada uma das seguintes estruturas moleculares ou iônicas: (a) CO_2, (b) cianogênio, $(CN)_2$; (c) formaldeído, H_2CO; (d) ácido fórmico, HCOOH, que tem um átomo de H e dois de O ligados ao de C.

9.92 A molécula de ácido lático, $CH_3CH(OH)COOH$, confere o sabor desagradável ao leite azedo. (a) Represente a estrutura de Lewis para a molécula, considerando que o carbono sempre forma quatro ligações em seus compostos estáveis. (b) Quantas ligações π e quantas ligações σ existem na molécula? (c) Qual ligação CO da molécula é a mais curta? (d) Qual a hibridização dos orbitais atômicos ao redor do átomo de carbono associado à ligação mais curta? (e) Quais são os ângulos de ligação aproximados ao redor de cada átomo de carbono da molécula?

9.93 Uma molécula AB_5 tem a geometria mostrada a seguir. (a) Qual o nome dessa forma geométrica? (b) Você acha que existe algum par de elétrons não ligante no átomo A? (c) Suponha que os átomos B sejam halogênios. De qual grupo, na tabela periódica, o átomo A faz parte: (i) Grupo 5A, (ii) Grupo 6A, (iii) Grupo 7A, (iv) Grupo 8A, ou (v) Mais informações são necessárias?

9.94 Existem dois compostos com a fórmula $Pt(NH_3)_2Cl_2$.

```
      NH3                 Cl
       |                  |
  Cl — Pt — Cl      Cl — Pt — NH3
       |                  |
      NH3                NH3
```

O composto à direita, *cisplatina*, é usado no tratamento de câncer. O composto à esquerda, *transplatina*, é ineficiente no tratamento de câncer. Ambos os compostos têm uma geometria quadrada plana. (a) Qual composto tem um momento de dipolo diferente de zero? (b) A razão pela qual a cisplatina é uma boa droga contra o câncer é que ela se liga fortemente ao DNA. As células cancerígenas se dividem rapidamente produzindo bastante DNA. Consequentemente, a cisplatina mata as células cancerígenas com

uma velocidade maior que as células normais. Entretanto, se as células normais também estão produzindo DNA, a cisplatina também as ataca, o que traz efeitos colaterais indesejados. A forma com a qual ambas as moléculas se ligam ao DNA envolve a saída do íon Cl^- ligado ao íon Pt, e sua substituição por dois nitrogênios no DNA. Desenhe uma figura na qual uma longa linha vertical representa um pedaço do DNA. Desenhe o fragmento $Pt(NH_3)_2$ da cisplatina e da transplatina com os seus devidos formatos. Desenhe também elas se ligando à linha de DNA. Você consegue explicar, com base em seu desenho, por que o formato da cisplatina faz com que ela se ligue ao DNA com maior eficácia que a transplatina?

[9.95] O comprimento da ligação O–H na molécula de água (H_2O) é de 0,96 Å, e o ângulo da ligação H–O–H é de 104,5 Å. O momento de dipolo da molécula de água é 1,85 D. **(a)** Em qual direção os dipolos da ligação O–H aponta? Em qual direção o vetor do momento de dipolo da molécula de água aponta? **(b)** Calcule a magnitude do dipolo da ligação das ligações O–H (*Observação*: você precisará usar soma de vetores para fazer isso). **(c)** Compare a resposta do item (b) com o momento de dipolo dos halogenetos de hidrogênio (Tabela 8.3). Sua resposta está de acordo com a eletronegatividade relativa do oxigênio?

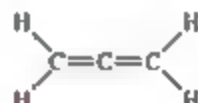
9.96 A reação entre três moléculas de gás flúor e um átomo de Xe produz a substância hexafluoreto de xenônio, XeF_6.

$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$$

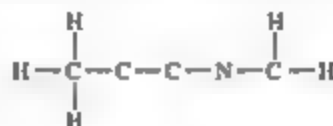
(a) Represente a estrutura de Lewis para o XeF_6. **(b)** Se você tentar usar o modelo VSEPR para prever a geometria molecular do XeF_6, encontrará um problema. Por que isso acontece? **(c)** O que você poderia fazer para resolver a dificuldade encontrada no item (b)? **(d)** A molécula IF_7 tem uma estrutura pentagonal bipiramidal (cinco átomos de flúor equatorialmente nos vértices de um pentágono regular e dois átomos de flúor axialmente). Com base na estrutura de IF_7, sugira uma estrutura para o XeF_6.

9.97 Qual das seguintes afirmações sobre orbitais híbridos é(são) verdadeira(s)? (i) Depois que um átomo sofre hibridização *sp* ainda há um orbital *p* não hibridizado no átomo. (ii) Sob a hibridização sp^2, o lobo maior aponta para os vértices de um triângulo equilátero, e (iii) O ângulo entre os lobos maiores do híbrido sp^3 é de 109,5°.

[9.98] A estrutura de Lewis para o aleno é:

```
H           H
 \         /
  C==C==C
 /         \
H           H
```

Faça um esboço da estrutura dessa molécula que seja análogo à Figura 9.25. Além disso, responda a três perguntas: **(a)** Essa molécula é plana? **(b)** Ela tem um momento de dipolo diferente de zero? **(c)** A ligação no aleno pode ser descrita como deslocalizada? Explique.

9.99 Considere a molécula de C_4H_5N, cujo esqueleto é mostrado a seguir. **(a)** Após completar a estrutura de Lewis para a molécula, determine o número de ligações σ e π presentes nela. **(b)** Quantos átomos na molécula apresentam (i) hibridização *sp*, (ii) hibridização sp^2, (iii) hibridização sp^3?

```
    H               H
    |               |
H — C — C — C — N — C — H
    |
    H
```

9.100 O íon azida, N_3^-, é linear, com duas ligações N–N de mesmo comprimento, 1,16 Å. **(a)** Represente a estrutura de Lewis para o íon azida. **(b)** Com relação à Tabela 8.5, o comprimento da ligação observado na ligação N–N está de acordo com a estrutura de Lewis? **(c)** Qual esquema de hibridização você esperaria em cada um dos átomos de nitrogênio no N_3^-. **(d)** Mostre qual orbital hibridizado ou não hibridizado está envolvido na formação das ligações σ e π em N_3^-. **(e)** Frequentemente, observa-se que as ligações σ envolvidas nos orbitais híbridos *sp* são mais curtas que as envolvidas em orbitais atômicos sp^2 ou sp^3. Você é capaz de propor uma explicação para esse fenômeno? Essa observação pode ser aplicada ao comprimento da ligação observado no N_3^-?

[9.101] No ozônio, O_3, os dois átomos de oxigênio nas extremidades da molécula são equivalentes. **(a)** Qual é a melhor escolha no esquema de hibridização para os átomos do ozônio? **(b)** Para uma das formas de ressonância do ozônio, quais desses orbitais são usados para formar a ligação e qual é usado para unir os pares de elétrons não ligantes? **(c)** Qual dos orbitais pode ser usado para deslocalizar os elétrons π? **(d)** Quantos elétrons são deslocalizados no sistema π do ozônio?

9.102 O butadieno, C_4H_6, é uma molécula plana com os seguintes comprimentos de ligação carbono–carbono:

```
H2C ——— CH ——— CH ——— CH2
    1,34 Å  1,48 Å  1,34 Å
```

(a) Determine os ângulos das ligações ao redor de cada átomo de carbono e faça um esboço da molécula.

(b) Compare o comprimento da ligação com os comprimentos médios de ligação listados na Tabela 8.5. Você consegue explicar alguma diferença?

9.103 A estrutura da *borazina*, $B_3N_3H_6$, é um anel de seis membros que alterna átomos de B e N. Existe um átomo de H ligado a cada átomo de B e N. A molécula é plana. **(a)** Escreva a estrutura de Lewis para a borazina, na qual a carga formal em cada átomo é nula. **(b)** Represente a estrutura de Lewis para a borazina, na qual cada átomo esteja de acordo com a regra do octeto. **(c)** Quais são as cargas formais nos átomos segundo a estrutura de Lewis do item (b)? Dada a eletronegatividade de B e N, as cargas formais parecem favoráveis ou desfavoráveis? **(d)** Algumas das estruturas de Lewis para os itens (a) e (b) apresentam múltiplas estruturas de ressonância? **(e)** Quais são as hibridizações que ocorrem nos átomos de B e N nas estruturas de Lewis dos itens (a) e (b)? Você espera que a molécula seja plana em ambas as estruturas de Lewis? **(f)** As seis ligações B–N da molécula de borazina são todas idênticas em seu comprimento de 1,44 Å. Os valores típicos para o comprimento de ligação simples e dupla de B–N são 1,51 Å e 1,31 Å, respectivamente. O valor do comprimento da ligação de B–N parece favorecer uma estrutura de Lewis em relação à outra? **(g)** Quantos elétrons existem no sistema π da borazina?

9.104 Suponha que o silício pudesse formar moléculas que são precisamente análogas ao etano (C_2H_6), ao etileno (C_2H_4) e ao acetileno (C_2H_2). De que modo você descreveria a ligação em torno do Si em relação aos orbitais híbridos? O silício não forma facilmente alguns dos compostos análogos que contêm ligações π. Por que isso ocorre?

9.105 Um dos orbitais moleculares do íon H_2^- está esboçado a seguir:

(a) O orbital molecular é um OM σ ou π? Ele é ligante ou antiligante? **(b)** No H_2^-, quantos elétrons ocupam o OM mostrado? **(c)** Qual é a ordem de ligação dos íons H_2^-? **(d)** Em comparação à ligação H–H no H_2, espera-se que a ligação H–H no H_2^- seja qual das seguintes afirmações: (i) mais curta e mais forte, (ii) mais longa e mais forte, (iii) mais curta e mais fraca, (iv) mais longa e mais fraca, ou (v) de comprimento igual e mais forte?

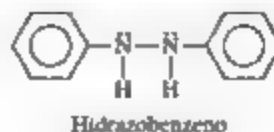
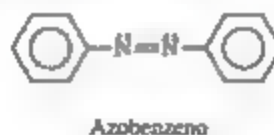
9.106 Disponha as seguintes moléculas e íons em ordem crescente de ligação: H_2^+, B_2, N_2^+, F_2^+ e Ne_2

[9.107] Os esboços a seguir mostram as funções de onda de orbital atômico (com fases) usados para construir alguns dos OM de uma molécula diatômica homonuclear. Para cada esboço, determine o tipo de OM que resultará da mistura das funções de onda dos orbitais atômicos de acordo com a ilustração. Use as mesmas classificações nas fases para os OM que foram usados na seção "Olhando de perto".

9.108 Escreva a configuração eletrônica para o primeiro estado de excitação do N_2, ou seja, o estado no qual o elétron com a maior energia se move para o próximo nível de energia disponível. **(a)** O nitrogênio, em seu primeiro estado excitado, é diamagnético ou paramagnético? **(b)** A força da ligação N–N no primeiro estado excitado é mais forte ou mais fraca em comparação ao seu estado fundamental?

9.109 Os *corantes azo* são corantes orgânicos com diversas aplicações, como colorir tecidos. Muitos corantes azo são derivados da substância orgânica *azobenzeno*, $C_{12}H_{10}N_2$, que é muito próxima do *hidrazobenzeno*, $C_{12}H_{12}N_2$. A estrutura de Lewis para as duas substâncias é:

Azobenzeno

Hidrazobenzeno

(Lembre-se da abreviação utilizada para o benzeno). (a) Qual é a hibridização do átomo N em cada substância? (b) Quantos orbitais atômicos não hibridizados existem nos átomos de N e C em cada uma das substâncias? (c) Determine os ângulos das ligações N–N–C de cada uma das substâncias. (d) O azobenzeno tem uma maior deslocalização dos seus elétrons π que o hidrazobenzeno. Discuta essa afirmação com base em suas respostas aos itens (a) e (b). (e) Todos os átomos do azobenzeno ficam em um plano, no entanto, os do hidrazobenzeno não. Essa informação está de acordo com a afirmação do item (d)? (f) O azobenzeno tem uma intensa cor laranja avermelhada, enquanto o hidrazobenzeno é quase incolor. Qual molécula seria melhor para ser usada em um dispositivo de conversão da energia solar? (Veja o quadro *Química aplicada* para mais informações sobre células solares).

9.110 (a) Utilizando apenas os orbitais atômicos de valência de um átomo de hidrogênio e de um átomo de flúor, determine, recorrendo ao modelo da Figura 9.46, quantos OM existem na molécula HF. (b) Quantos OM do item (a) seriam ocupados por elétrons? (c) A diferença de energia entre os orbitais atômicos de valência do H e F são suficientemente diferentes para podermos ignorar a interação dos orbitais 1*s* do hidrogênio com os orbitais 2*s* do flúor. O orbital 1*s* do hidrogênio será misturado somente com um orbital 2*p* do flúor. Desenhe a imagem que mostra a orientação adequada dos três orbitais 2*p* do F interagindo com o orbital 1*s* do H. Qual dos orbitais 2*p* pode realmente formar uma ligação com o orbital 1*s*, considerando que os átomos estão no eixo *z*? (d) Na figura mais adequada para o HF, todos os outros orbitais atômicos do flúor se movem com a mesma energia para o diagrama de nível de energia dos orbitais moleculares do HF. Esses são chamados de "orbitais não ligantes". Desenhe o diagrama de nível de energia do HF usando essa informação e calcule a ordem de ligação (elétrons não ligantes não contribuem para a ordem de ligação). (e) Observe as estruturas de Lewis do HF. Onde estão os elétrons não ligantes?

[9.111] O monóxido de carbono, CO, é isoeletrônico com o N_2. (a) Represente a estrutura de Lewis do CO que satisfaça à regra do octeto. (b) Considere que o diagrama da Figura 9.46 pode ser usado para descrever os OM do CO. Qual seria a ordem de ligação para o CO? Esta resposta está de acordo com a estrutura de Lewis representada no item (a)? (c) Verificou-se experimentalmente que os elétrons com maior energia no CO ocupam o OM σ. Essa observação está de acordo com a Figura 9.46? Se não, que modificações precisam ser feitas no diagrama? Como as modificações se relacionam com a Figura 9.43? (d) Você espera que o OM π_{2p} de CO tenha orbitais atômicos com contribuição igual dos átomos de C e O? Se não, qual átomo contribuiria mais?

9.112 O diagrama de níveis de energia da Figura 9.36 mostra que a sobreposição lateral de um par de orbitais *p* produz dois orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. O etileno tem um par de elétrons em um orbital *p* ligante entre os dois carbonos. A absorção de um fóton com o comprimento de onda adequado pode resultar na promoção de um elétron ligante do orbital molecular π_{2p} para o π^*_{2p}. (a) O que você acha que essa transição eletrônica modificaria na ordem de ligação carbono–carbono do etileno? (b) Como isso se relaciona com o fato de que a absorção de um fóton com um comprimento de onda adequado pode causar uma rotação em uma ligação carbono–carbono, conforme está descrito no quadro *A Química e a vida* mostrado na Figura 9.30?

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

9.113 Um composto formado por 2,1% de H, 29,8% de N e 68,1% de O tem massa molar de aproximadamente 50g/mol. (a) Qual é a fórmula molecular do composto? (b) Qual é a estrutura de Lewis do composto se o H está ligado ao O? (c) Qual é a geometria dessa molécula? (d) Qual é a hibridização dos orbitais em volta do átomo de N? (e) Quantas ligações σ e π existem na molécula?

9.114 O tetrafluoreto de enxofre (SF_4) reage lentamente com o O_2, formando o monóxido de tetrafluoreto de enxofre (OSF_4), de acordo com a reação não balanceada a seguir:

$$SF_4(g) + O_2(g) \longrightarrow OSF_4(g)$$

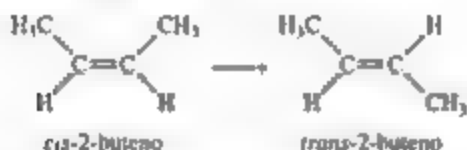
O átomo de O e os quatro átomos de F no OSF_4 estão ligados ao átomo de S central. (a) Faça o balanceamento dessa equação. (b) Represente a

estrutura de Lewis do OSF_4 na qual as cargas formais de todos os átomos sejam nulas. (c) Use as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para estimar a entalpia da reação. Ela é endotérmica ou exotérmica? (d) Determine a geometria do domínio eletrônico do OSF_4 e escreva as duas geometrias moleculares possíveis para a molécula, baseando-se na geometria do domínio eletrônico. (e) Qual das geometrias moleculares do item (d) é mais provável que ser observada na molécula? Explique.

[9.115] O trialogeneto de fósforo (PX_3) mostra a seguinte variação no ângulo da ligação X–P–X: PF_3, 96,3°; PCl_3, 100,3°; PBr_3, 101,0°; PI_3, 102,0°. A tendência é geralmente atribuída à variação na eletronegatividade do halogênio. (a) Considerando que todos os domínios eletrônicos têm o mesmo tamanho, qual valor você atribuiria ao ângulo X–P–X, utilizando o modelo VSEPR? (b) Qual é a tendência geral do ângulo X–P–X quando a eletronegatividade do halogeneto aumenta? (c) Usando o modelo VSEPR, explique a tendência observada no ângulo X–P–X à medida que a eletronegatividade de X varia. (d) Com base em sua resposta ao item (c), determine a estrutura de $PBrCl_4$.

[9.116] A molécula de 2-buteno, C_4H_8, pode ser submetida a uma variação geométrica chamada de *isomerização cis-trans*.

H_3C / CH_3 / C=C / H / H → H_3C / H / C=C / H / CH_3

cis-2-buteno *trans*-2-buteno

Conforme discutido no quadro *A Química e a vida* sobre a química da visão, tais transformações podem ser induzidas pela luz e são a chave para a visão humana. (a) Qual é a hibridização dos dois átomos de carbono centrais do 2-buteno? (b) A isomerização acontece mediante a rotação ao redor da ligação central C–C. Com relação à Figura 9.30, explique por que a ligação π entre os dois átomos centrais é rompida durante a rotação da forma *cis* para *trans* do 2-buteno. (c) Com base nas entalpias médias de ligação (Tabela 8.4), quanta energia por molécula deve ser fornecida para quebrar a ligação π C–C? (d) Qual o maior comprimento de onda de luz que fornecerá fótons de energia suficiente para quebrar a ligação π C–C e causa a isomerização? (e) O comprimento de onda em sua resposta ao item (d) está na porção visível do espectro eletromagnético? Comente a importância desse resultado para a visão humana.

9.117 (a) Compare as entalpias de ligação (Tabela 8.4) das ligações simples, duplas e triplas carbono–carbono para deduzir uma contribuição média da ligação π para a entalpia. Qual fração de uma ligação simples essa quantidade representa? (b) Faça uma comparação similar das ligações nitrogênio–nitrogênio. O que você observa? (c) Represente a estrutura de Lewis de N_2H_4, N_2H_2 e N_2, e determine a hibridização em torno do nitrogênio em cada caso. (d) Proponha uma razão para a grande diferença em suas observações entre os itens (a) e (b).

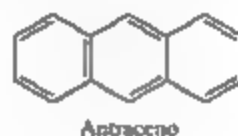
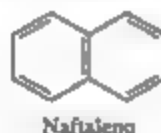
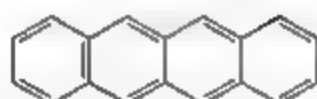
9.118 Use entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para estimar o ΔH da atomização do benzeno, C_6H_6.

$$C_6H_6(g) \longrightarrow 6C(g) + 6H(g)$$

Compare este valor ao obtido com base nos dados ΔH°_f descritos no Apêndice C da lei de Hess. A que você atribui a grande discrepância entre os dois valores?

[9.119] Muitos compostos dos metais de transição apresentam ligações diretas entre átomos metálicos. Vamos considerar que o eixo *z* é definido como o eixo de ligação metal–metal. (a) Qual dos orbitais 3*d* (Figura 6.23) pode ser usado para formar a ligação σ entre os átomos metálicos? (b) Faça um esboço dos OM σ_{3d} ligantes e σ^*_{3d} antiligantes. (c) Com relação à seção *Olhando de perto* sobre as fases dos orbitais, explique por que um nó é gerado no OM σ^*_{3d}. (d) Faça o diagrama de nível de energia para a molécula Sc_2, considerando que apenas o orbital 3*d* do item (a) é importante. (e) Qual a ordem de ligação no Sc_2?

[9.120] As moléculas orgânicas mostradas a seguir são derivadas do benzeno, em que o anel de seis membros é "fundido" nas arestas dos hexágonos.

Naftaleno

Antraceno

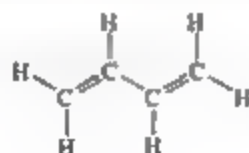
Tetraceno

(a) Determine a fórmula empírica do benzeno e desses três compostos. (b) Suponha que lhe é fornecida uma amostra de um dos compostos. A análise de combustão poderia ser usada para determinar com precisão qual dos três compostos se trata? (c) O naftaleno, ingrediente ativo da naftalina, é um sólido branco. Escreva a equação balanceada da combustão do naftaleno a $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. (d) Usando a estrutura de Lewis para o naftaleno e as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4), estime o calor da combustão do naftaleno em kJ/mol. (e) Você espera que o naftaleno, o antraceno e o tetraceno tenham múltiplas estruturas de ressonância? Em caso afirmativo, represente as estruturas de ressonância adicionais do naftaleno. (f) O naftaleno e o antraceno são incolores, mas o tetraceno é laranja. O que isso significa em relação às diferenças de energias relativas HOMO–LUMO nessas moléculas? Veja o quadro *Química aplicada* sobre orbitais e energia.

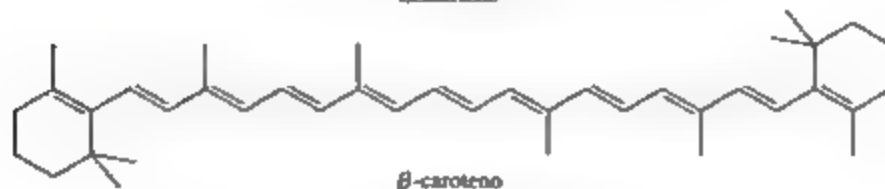
[9.121] Orbitais moleculares antiligantes podem ser usados para formar ligações com outros átomos da molécula. Por exemplo, os átomos de metais podem usar orbitais *d* adequados para sobrepor aos orbitais π^*_{2p} da molécula do monóxido de carbono. Isso se chama *d*-π retrodoação (a) Represente um sistema de eixos coordenados no qual o eixo *y* é vertical no plano do papel, e o eixo *x*, horizontal. Escreva "M" na origem para marcar o átomo metálico. (b) Agora, no eixo *x* à direita de M, represente a estrutura de Lewis da molécula de CO, com o carbono próximo ao M. O eixo da ligação CO deve ser o eixo *x*. (c) Represente o orbital π^*_{2p} do CO com as fases (veja a Seção "Olhando de perto" sobre fases) no plano do papel. Dois lobos devem apontar em direção a M. (d) Agora, represente o orbital d_{xy} de M com as fases. Você consegue ver como elas se sobrepõem ao orbital π^*_{2p} do CO? (e) Que tipo de ligação (σ ou π) é formada entre os orbitais de M e C? (f) Preveja o que acontecerá com a força da ligação CO no complexo CO–metal quando comparada à do CO isolado.

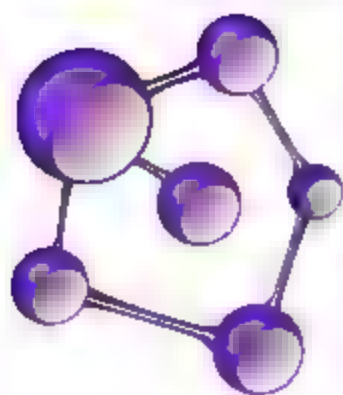
[9.122] O isocianato de metila, CH_3NCO, adquiriu má reputação em 1984, quando um vazamento acidental desse composto de um tanque de armazenamento em Bhopal, Índia, resultou na morte de aproximadamente 3.800 pessoas e feriu gravemente, algumas permanentemente, outros milhares. (a) Represente a estrutura de Lewis do isocianato de metila. (b) Represente o modelo de bola e vareta da estrutura, incluindo estimativas de todos os ângulos de ligação do composto. (c) Determine a distância de todas as ligações na molécula. (d) Você acredita que a molécula terá um momento de dipolo? Explique.

ELABORE UM EXPERIMENTO

Neste capítulo, vimos uma série de novos conceitos, incluindo a deslocalização dos sistemas π de moléculas e a descrição dos orbitais moleculares de ligações moleculares. Uma conexão entre esses conceitos ocorre nos chamados *corantes orgânicos*, que são moléculas com sistemas π deslocalizados que apresentam cor. A cor deve-se à excitação de um elétron do *orbital molecular ocupado de maior energia* (HOMO) para o *orbital molecular não ocupado de menor energia* (LUMO). Suspeita-se que a diferença de energia entre HOMO e LUMO depende do comprimento do sistema π. Imagine que você recebeu amostras das seguintes substâncias para testar essa hipótese:

Ou, em uma abreviação para moléculas orgânicas

butadieno

hexatrieno

β-caroteno

O β-caroteno é a principal substância responsável pela forte cor laranja das cenouras, sendo também um importante nutriente para a produção de retinol em nosso corpo (veja o quadro *A Química e a vida* na Seção 9.6). (a) Quais experimentos você poderia elaborar para determinar a quantidade de energia necessária para excitar um elétron do HOMO para o LUMO em cada uma dessas moléculas? (b) Como você poderia representar graficamente seus dados para determinar se existe uma relação entre o comprimento do sistema π e a energia de excitação? (c) Quais moléculas adicionais você poderia querer obter para testar as ideias desenvolvidas aqui? (d) Como você poderia elaborar um experimento para determinar se os sistemas π deslocalizados e não alguma outra característica da molécula, como o seu comprimento ou a presença de ligações π, são importantes em fazer com que as excitações ocorram na porção visível do espectro? (*Dica*: você pode querer testar moléculas adicionais não mostradas aqui.)

10

GASES

O hidrogênio e o hélio representam mais de 98% da massa do Sol e são os elementos mais abundantes no universo. O pequeno círculo preto que você vê na figura da próxima página, no canto superior esquerdo, é o planeta Vênus passando entre o Sol e a Terra, um raro acontecimento que ocorreu em junho de 2012 e que não se repetirá até 2117. Os gases que compõem as atmosferas de planetas internos, como Vênus, têm uma composição muito diferente da composição do Sol.

Com o auxílio de instrumentos de medida sofisticados, astrônomos foram capazes de identificar diferenças significativas nas atmosferas dos planetas que compõem o nosso sistema solar. Considera-se que grande parte das atmosferas de todos os planetas era, inicialmente, formada por hidrogênio e hélio, os dois elementos mais abundantes no universo e os principais componentes do Sol. Os planetas externos, aqueles que estão mais afastados do Sol — no caso, Júpiter, Saturno, Urano e Netuno — ainda podem ser razoavelmente descritos como grandes bolas de hidrogênio e hélio (motivo pelo qual eles também são conhecidos como "gigantes de gás"). Os planetas externos também contêm pequenas quantidades de outros gases, como o metano, que é responsável pela cor azul dos planetas Urano e Netuno.

As atmosferas dos planetas internos — no caso, Mercúrio, Vênus, Terra e Marte — mudaram drasticamente e de diversas maneiras desde o aparecimento do sistema solar. Quando o Sol atingiu a maturidade, tornou-se mais quente, aquecendo as atmosferas planetárias. Como aprenderemos neste capítulo, quando a temperatura de um gás aumenta, suas moléculas se movem mais rapidamente, um efeito que se torna mais acentuado nos gases com baixo peso molecular, como o H_2 e do He. O efeito do aquecimento foi maior para os planetas mais próximos do Sol, e a força gravitacional exercida por esses planetas internos menores sobre essas moléculas gasosas mais leves não foi forte o suficiente para impedir que elas escapassem para o espaço.

A atmosfera da Terra apresenta a composição atual graças à atividade vulcânica que liberou gases como CO_2, H_2O e N_2 para a atmosfera. A temperatura e a gravidade da Terra têm certas características que impedem a fuga dessas moléculas mais pesadas. Grande parte do vapor de água na atmosfera primitiva da Terra se condensou para formar os oceanos, e a maioria do CO_2 foi dissolvida no oceano, formando carbonatos minerais, deixando a atmosfera rica em N_2. Com o surgimento da vida, a fotossíntese das plantas

O QUE VEREMOS

10.1 | Características dos gases Começaremos este capítulo comparando as características que diferem os gases dos líquidos e dos sólidos.

10.2 | Pressão Estudaremos a *pressão* do gás, as unidades utilizadas para expressá-la e analisaremos a atmosfera da Terra e a pressão que ela exerce.

10.3 | Leis dos gases Veremos que o estado de um gás pode ser expresso por seu volume, pressão, temperatura e quantidade, e examinaremos as *leis dos gases*, que são relações empíricas entre essas quatro variáveis.

10.4 | Equação do gás ideal Descobriremos que as leis dos gases resultam na *equação do gás ideal*, $PV = nRT$. Embora essa equação não se aplique a nenhum gás real, a maioria dos gases chega muito perto de obedecê-la em condições normais de temperatura e pressão.

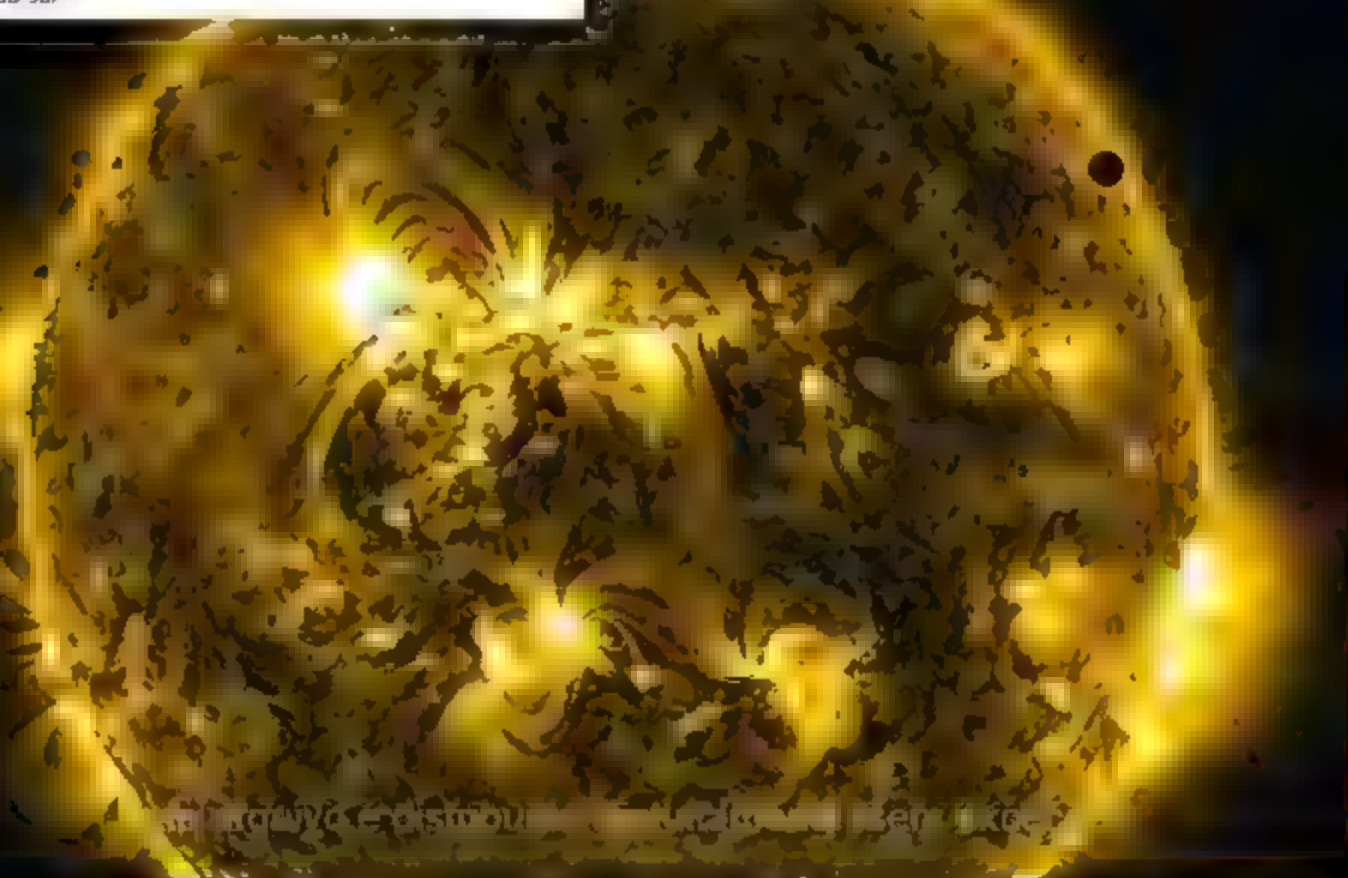
10.5 | Outras aplicações da equação do gás ideal Utilizaremos a equação do gás ideal em muitos cálculos, como no da densidade ou da massa molar de um gás.

10.6 | Misturas de gases e pressões parciais Reconheceremos que, em uma mistura de gases, cada gás exerce uma pressão que é parte da pressão total. Essa *pressão parcial* é a pressão que o gás exerceria se estivesse sozinho.

10.7 | Teoria cinético-molecular dos gases Veremos como o comportamento dos gases em nível molecular é responsável por suas propriedades macroscópicas. De acordo com a teoria, os átomos ou as moléculas que formam um gás estão em movimento aleatório e constante, movendo-se com uma energia cinética média proporcional à temperatura do gás.

10.8 | Efusão e difusão molecular Observaremos que a teoria cinético-molecular ajuda a explicar propriedades dos gases como a *efusão* e a *difusão*.

10.9 | Gases reais: desvios do comportamento ideal Aprenderemos que o comportamento dos gases reais é diferente do ideal, porque suas moléculas têm volume finito e exercem forças de atração entre elas. A *equação de van der Waals* explica o comportamento do gás real sob altas pressões e baixas temperaturas.

O TRÂNSITO DE VÊNUS ocorre quando o planeta passa entre a Terra e o Sol. O pequeno círculo preto no canto superior direito é a sombra de Vênus passando em frente ao Sol.

produziu O_2, de modo que, agora, temos uma atmosfera composta por aproximadamente 78% de N_2 e 21% de O_2. O aumento da temperatura em Vênus, por sua vez, deu lugar a uma atmosfera densa, formada por 97% de CO_2 com muito pouco O_2 e características que tornam o planeta inabitável, como nuvens de ácido sulfúrico.

Neste capítulo, vamos examinar detalhadamente as características dos gases como sistemas químicos. Vamos explorar as propriedades macroscópicas associadas a eles — a exemplo da pressão — e perceber como elas se relacionam à descrição de um gás como um conjunto de moléculas ou átomos em movimento aleatório.

10.1 | CARACTERÍSTICAS DOS GASES

De muitas maneiras, os gases são a forma de matéria mais fácil de compreender. Embora diferentes substâncias gasosas possam ter propriedades *químicas* bastante diversas, elas se comportam de maneira muito semelhante com relação às suas propriedades *físicas*. Por exemplo, o N_2 e o O_2, que compõem aproximadamente 99% de nossa atmosfera, têm propriedades químicas muito diferentes — o O_2 é fundamental para a vida humana, já o N_2 não tem a mesma importância, para citar apenas uma diferença —, mas esses dois componentes do ar se comportam, do ponto de vista físico, como um material gasoso, uma vez que suas propriedades físicas são essencialmente idênticas. Dos poucos elementos que são encontrados na forma de gases a temperaturas e pressões normais, He, Ne, Ar, Kr e Xe são monoatômicos e H_2, N_2, O_2, F_2 e Cl_2, diatômicos. Muitos compostos moleculares são gases, e a **Tabela 10.1** lista alguns deles. Observe que todos esses gases são formados inteiramente por elementos não metálicos. Além disso, todos apresentam fórmulas moleculares simples e, portanto, baixa massa molar.

Substâncias que são líquidos ou sólidos em condições normais também podem ser encontradas no estado gasoso, nesse caso, elas são chamadas de **vapores**. A substância H_2O, por exemplo, pode existir na forma de água líquida, gelo sólido ou vapor de água.

Os gases diferem de maneira significativa dos sólidos e dos líquidos em vários aspectos. Por exemplo, um gás se expande espontaneamente preenchendo totalmente o volume do seu recipiente. Por isso, o volume de um gás é igual ao volume do próprio recipiente. Os gases também são altamente compressíveis: quando pressão é aplicada a um gás, seu volume diminui com facilidade. Sólidos e líquidos, por outro lado, não se expandem para preencher o volume dos recipientes onde eles se encontram e não são facilmente compressíveis.

Dois ou mais gases formam uma mistura homogênea independentemente de suas identidades ou proporções relativas, e a atmosfera é um excelente exemplo disso. Dois ou mais líquidos, ou dois ou mais sólidos, podem ou não formar misturas homogêneas, dependendo de sua natureza química. Por exemplo, quando a água e a gasolina são misturadas, os dois líquidos permanecem em camadas separadas. Por outro lado, o vapor de água e os vapores de gasolina que ficam sobre os líquidos formam uma mistura gasosa homogênea.

As propriedades dos gases — expandir-se para preencher um recipiente, ser altamente compressível, formar misturas homogêneas etc. — são explicadas pelo fato de as moléculas estarem relativamente distantes umas das outras. Independentemente do volume de ar, as moléculas ocupam apenas cerca de 0,1% do volume total, o restante é constituído de espaço vazio. Assim, cada molécula se comporta, em grande parte, como se as outras não

Tabela 10.1 Alguns compostos comuns que são gases à temperatura ambiente.

Nome	Fórmula	Características
HCN	Cianeto de hidrogênio	Muito tóxico e possui leve odor de amêndoas amargas
H_2S	Sulfeto de hidrogênio	Muito tóxico e possui odor de ovo podre
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, incolor e inodoro
CO_2	Dióxido de carbono	Incolor e inodoro
CH_4	Metano	Incolor, inodoro e inflamável
C_2H_4	Eteno (etileno)	Incolor e amadurece frutas
C_3H_8	Propano	Incolor, inodoro e encontrado no botijão de gás
N_2O	Óxido nitroso	Incolor, odor doce e gás do riso
NO_2	Dióxido de nitrogênio	Tóxico, castanho-avermelhado e possui odor irritante
NH_3	Amônia	Incolor e possui odor pungente
SO_2	Dióxido de enxofre	Incolor e possui odor irritante

estivessem presentes. Como resultado, diferentes gases se comportam de maneira semelhante, embora sejam constituídos de moléculas diferentes.

Reflita

O xenônio é o gás nobre estável mais pesado, com massa molar de 131 g/mol. Algum dos gases listados na Tabela 10.1 tem massa molar maior que a do Xe?

10.2 | PRESSÃO

No dia a dia, o conceito de **pressão** transmite a ideia de força, representando um empurrão que tende a mover algo em uma determinada direção. A pressão, *P*, é definida na ciência como a força, *F*, que atua sobre uma determinada área, *A*.

$$P = \frac{F}{A} \qquad [10.1]$$

Gases exercem pressão sobre qualquer superfície com a qual estão em contato. Por exemplo, o gás em um balão inflado exerce pressão sobre a superfície interna do balão.

PRESSÃO ATMOSFÉRICA E BARÔMETRO

Pessoas, cocos e moléculas de nitrogênio estão submetidos a uma força gravitacional que os atrai para o centro da Terra. Por exemplo, quando um coco cai de um coqueiro, essa força faz com que ele seja acelerado em direção à terra e sua velocidade aumenta à medida que a energia potencial é convertida em energia cinética. (Seção 5.1) Os átomos e as moléculas de gás da atmosfera também sofrem aceleração gravitacional. Porém, uma vez que essas partículas têm massas bem pequenas, suas energias térmicas de movimento (energias cinéticas) anulam as forças gravitacionais, de modo que as partículas que compõem a atmosfera não se acumulam na superfície terrestre. No entanto, a força gravitacional atua e faz com que a atmosfera como um todo exerça uma pressão sobre a superfície terrestre, gerando a pressão atmosférica, definida como a força exercida pela atmosfera sobre uma determinada área superficial.

Você pode demonstrar a existência da pressão atmosférica com uma garrafa plástica vazia. Se você sugar o ar na boca da garrafa vazia, é provável que a garrafa se deforme. Quando você quebra o vácuo parcial gerado, a garrafa volta à forma original. A garrafa se deforma porque você sugou algumas das moléculas de ar. As moléculas de ar na atmosfera exercem uma força maior na parte externa da garrafa do que a força exercida pelo número reduzido de moléculas de ar dentro da garrafa. Calculamos a magnitude dessa pressão atmosférica da seguinte maneira: a força, *F*, exercida por qualquer objeto é o produto de sua massa, *m*, e sua aceleração, *a*: $F = ma$. A aceleração que resulta da atuação da força gravitacional terrestre sobre qualquer objeto localizado perto da superfície da Terra é igual a 9,8 m/s^2. Agora, imagine uma coluna de ar de 1 m^2 em um corte transversal que se estende por toda a atmosfera (**Figura 10.1**). Essa coluna tem massa de aproximadamente 10.000 kg. A força gravitacional exercida nessa coluna é igual a:

$$F = (10.000 \text{ kg})(9,8 \text{ m/s}^2) = 1 \times 10^5 \text{ kg-m/s}^2 = 1 \times 10^5 \text{ N}$$

em que N é a abreviação de *newton*, a unidade SI de força: 1 N = 1 $kg\text{-}m/s^2$. A pressão exercida pela coluna é essa força dividida pela área da seção transversal, *A*, sobre a qual a força é aplicada. Como a coluna de ar tem uma área transversal de 1 m^2, a magnitude da pressão atmosférica ao nível do mar é igual a:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1 \times 10^5 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 =$$
$$= 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$$

A unidade SI de pressão é o **pascal** (Pa). Esse nome é uma homenagem ao cientista francês Blaise Pascal (1623–1662), que estudou a pressão: 1 Pa = 1 N/m^2. Outra unidade de pressão é o **bar**: 1 bar = 10^5 Pa = 10^5 N/m^2. Assim, a pressão atmosférica ao nível do mar que acabamos de calcular, 100 kPa, pode ser relatada como 1 bar. (A pressão atmosférica real em qualquer local depende das condições climáticas e da altitude.) Outra unidade de pressão é libras por polegada quadrada (psi, lbs/pol.^{2}). Ao nível do mar, a pressão atmosférica é igual a 14,7 psi.

Reflita

Considere que o topo de sua cabeça tem uma superfície de 25 cm × 25 cm. Quantas libras de ar você carregará sobre sua cabeça se estiver ao nível do mar?

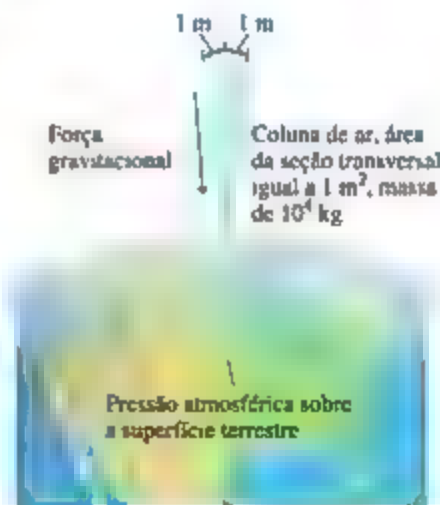



Figura 10.1 Cálculo da pressão atmosférica.

No século XVII, muitos cientistas e filósofos acreditavam que a atmosfera não tinha peso. Evangelista Torricelli (1608–1647), um aluno de Galileu, provou que isso não era verdade. Ele inventou o *barômetro* (**Figura 10.2**), que é feito da seguinte maneira: um tubo de vidro de mais de 760 mm de comprimento, fechado em uma das extremidades e completamente cheio de mercúrio, é invertido em um recipiente com mercúrio. (Deve-se tomar cuidado para que não fique ar no interior do tubo.) Quando o tubo é invertido no recipiente, parte do mercúrio escoa para fora dele, misturando-se ao mercúrio do recipiente, mas uma coluna de mercúrio mantém-se dentro do tubo. Torricelli afirmou que a superfície do mercúrio no recipiente é submetida à força da atmosfera terrestre, que empurra o mercúrio no interior tubo para cima até que a pressão exercida pela coluna de mercúrio, em razão da ação da gravidade, se iguale à pressão atmosférica na base do tubo. Então, a altura, *h*, da coluna de mercúrio é uma medida da pressão atmosférica e varia de acordo com a pressão atmosférica.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que acontecerá com *h*, a altura da coluna de mercúrio, se a pressão atmosférica aumentar?

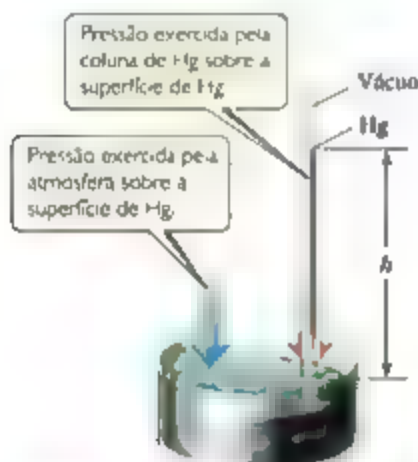



Figura 10.2 Barômetro de mercúrio.

Embora a explicação de Torricelli tenha sido recebida com violenta resistência, também houve quem o apoiasse. Blaise Pascal, por exemplo, levou um dos barômetros de Torricelli para o topo de uma montanha e comparou a leitura feita lá com a leitura em um barômetro igual colocado ao pé da montanha. Quanto mais ele subia a montanha, mais a altura da coluna de mercúrio diminuía, conforme o esperado, porque a pressão atmosférica sobre o mercúrio no recipiente diminuía à medida que o instrumento era levado para cima. Esses e outros experimentos fizeram com que essa ideia de que a atmosfera tem peso fosse aceita.

A **pressão atmosférica padrão**, a qual corresponde à pressão típica ao nível do mar, representa a pressão suficiente para sustentar uma coluna de mercúrio de 760 mm de altura. Em unidades SI, essa pressão é $1{,}01325 \times 10^5$ Pa. A pressão atmosférica padrão define algumas unidades comuns não SI utilizadas para expressar a pressão do gás, como a **atmosfera** (atm) e o *milímetro de mercúrio* (mmHg), também chamado de **torr**, por causa de Torricelli: 1 torr = 1 mmHg. Assim, temos:

$$1 \text{ atm} = 760, \text{mmHg} = 760, \text{torr} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101{,}325 \text{ kPa} = 1{,}01325 \text{ bar}$$

Vamos expressar a pressão do gás em diversas unidades ao longo deste capítulo, desse modo, logo você não terá dificuldades em converter as pressões de uma unidade para outra.

Reflita

Faça a conversão de uma pressão de 745 torr em **(a)** mmHg, **(b)** atm, **(c)** kPa, **(d)** bar.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.1

Barômetro de Torricelli

Torricelli utilizou mercúrio em seu barômetro, porque ele tem uma densidade muito elevada, o que faz com que esse instrumento seja mais compacto do que um que utilize um fluido menos denso. Calcule a densidade do mercúrio, d_{Hg}, utilizando o dado de que a coluna de mercúrio tem 760 mm de altura quando a pressão atmosférica é de $1{,}01 \times 10^5$ Pa. Considere que o tubo com mercúrio é um cilindro com uma área de seção transversal constante.

SOLUÇÃO

Analise O barômetro de Torricelli é baseado no princípio de que a pressão exercida pela atmosfera é igual à pressão desempenhada pela coluna de mercúrio. Esta se origina da força da gravidade que atua sobre a massa de mercúrio na coluna. Igualando essas duas pressões e cancelando as variáveis, podemos encontrar a densidade do mercúrio, desde que utilizemos as unidades apropriadas.

Planeje Usaremos a Equação 10.1 para determinar a pressão exercida pela coluna de mercúrio e procuraremos introduzir a densidade como uma variável usando o fato de que $d = m/v$.

Resolva Começaremos calculando a pressão exercida pela coluna de mercúrio, aplicando a Equação 10.1 e o conhecimento de que a força exercida pela coluna de mercúrio é a sua massa multiplicada pela aceleração da gravidade próxima à superfície da terra, ($F = m \times g$):

$$P_{Hg} = \frac{F}{A} = \frac{m_{Hg}g}{A}$$

A massa do mercúrio é igual à sua densidade multiplicada pelo volume da coluna de mercúrio. A expressão pode ser simplificada, ao reconhecer que o volume da coluna pode ser escrito em termos de altura e área transversal ($V = h \times A$), permitindo cancelar a área da seção transversal, que não conhecemos:

$$P_{Hg} = \frac{m_{Hg}g}{A} = \frac{d_{Hg}Vg}{A} = \frac{d_{Hg}(hA)g}{A} = d_{Hg}hg$$

Agora, igualamos a pressão da coluna de mercúrio à pressão atmosférica:

$$P_{atm} = P_{Hg} = d_{Hg}hg$$

Por fim, reorganizamos essa expressão para encontrar d_{Hg} e substituímos os valores adequados das demais variáveis. Podemos converter as unidades de pressão em unidades do SI básicas ($Pa = N/m^2 = kg\text{-}m/s^2)/m^2 = kg/m\text{-}s^2$):

$$d_{Hg} = \frac{P_{atm}}{hg} = \frac{1{,}01 \times 10^5 \, kg/m\text{-}s^2}{(0{,}760 \, m)(9{,}81 \, m/s^2)} = 1{,}35 \times 10^4 \, kg/m^3$$

Confira A água tem densidade igual a 1,00 g/cm³ ou, após as devidas conversões, 1.000 kg/m³. Nossa estimativa de que a densidade do mercúrio é 14 vezes maior que a da água parece razoável, considerando o fato de que a massa molar do Hg é cerca de 11 vezes maior que a da água.

Comentário A partir dessa análise, podemos notar que a altura da coluna não depende da área da seção transversal, isso se assumirmos que a superfície não é alterada ao longo da altura da coluna.

Para praticar: exercício 1

Qual seria a altura da coluna se a pressão externa fosse de 101 kPa e água ($d = 1{,}00$ g/cm³) fosse usada no lugar do mercúrio? (a) 0,0558 m, (b) 0,760 m, (c) $1{,}03 \times 10^4$ m, (d) 10,3 m, (e) 0,103 m.

Para praticar: exercício 2

O gálio funde a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura ambiente e é líquido em uma ampla faixa de temperatura (30–2.204 °C). Isso significa dizer que ele seria um fluido adequado para um barômetro. Dada sua densidade, $d_{Ga} = 6{,}0$ g/cm³, qual seria a altura da coluna se o gálio fosse usado como fluido para um barômetro e a pressão externa fosse de $9{,}5 \times 10^4$ Pa?

Utilizamos vários dispositivos para medir as pressões de gases em recipientes fechados. Por exemplo, os calibradores de pneu, que medem a pressão do ar em pneus de automóveis e bicicletas. Em laboratórios, costumamos utilizar um *manômetro*, que funciona segundo um princípio semelhante ao do barômetro, como mostra o *Exercício resolvido 10.2*.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.2

Utilização de um manômetro para medir a pressão do gás

Em determinado dia, um barômetro de laboratório indica que a pressão atmosférica é 764,7 torr. Uma amostra de gás é colocada em um balão ligado a um manômetro de mercúrio com uma das extremidades abertas (Figura 10.3), e uma régua é utilizada para medir a altura do mercúrio nos dois braços do tubo em U. A altura do mercúrio no braço da extremidade aberta é 136,4 mm, e a altura do braço em contato com o gás no balão é 103,8 mm. Qual é a pressão do gás no balão (a), em atmosferas e (b) em quilopascal?

SOLUÇÃO

Analise Com base na pressão atmosférica (764,7 torr) e nas alturas do mercúrio nos dois braços do manômetro, devemos determinar a pressão do gás no balão. Lembre que o milímetro de mercúrio é uma unidade de pressão. Sabemos que a pressão do gás no balão deve ser maior que a pressão atmosférica, pois o nível de mercúrio no braço ao lado do balão (103,8 mm) é mais baixo que o nível no braço aberto para a atmosfera (136,4 mm). Portanto, o gás no balão está empurrando o mercúrio do braço em contato com o balão para o braço aberto para a atmosfera.

Planeje Usaremos a diferença na altura entre os dois braços (h na Figura 10.3) para quantificar o quanto a pressão do gás excede a pressão atmosférica. Como está sendo utilizado um manômetro de mercúrio com uma extremidade aberta, a diferença de altura mede diretamente a diferença de pressão entre o gás e a atmosfera em unidades mmHg ou torr.

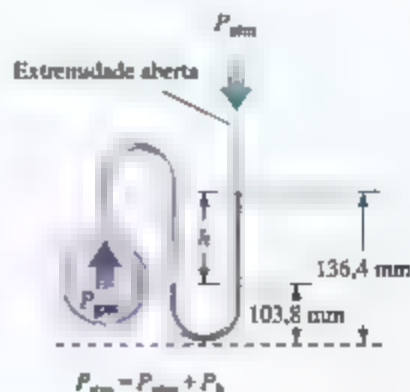



Figura 10.3 Manômetro de mercúrio.

[illegible]

(a) A pressão do gás é igual à pressão atmosférica mais h:

$$\begin{aligned} P_{gás} &= P_{atm} + h \\ &= 764{,}7 \text{ torr} + (136{,}4 \text{ torr} - 103{,}8 \text{ torr}) \\ &= 797{,}3 \text{ torr} \end{aligned}$$

Convertemos a pressão do gás em atmosferas:

$$P_{gás} = (797{,}3 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 1{,}049 \text{ atm}$$

(b) Para calcular a pressão em kPa, utilizamos o fator de conversão entre atmosferas e kPa:

$$1{,}049 \text{ atm}\left(\frac{101{,}3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}}\right) = 106{,}3 \text{ kPa}$$

Confira A pressão calculada é um pouco maior do que 1 atm, que é aproximadamente 101 kPa. Esse resultado faz sentido, uma vez que antecipamos que a pressão no frasco seria maior que a pressão atmosférica (764,7 torr = 1,01 atm) atuando no [illegible]

Para praticar: exercício 1

Se o gás dentro do balão do exercício anterior for resfriado de modo que a pressão seja reduzida a um valor de 715,7 torr, qual será a altura do mercúrio no braço com a extremidade aberta? (*Dica*: a soma das alturas em ambos os braços deve permanecer constante, independentemente da variação da pressão.) (a) 49,00 mm, (b) 95,6 mm, (c) 144,6 mm, (d) 120,1 mm.

Para praticar: exercício 2

Se a pressão do gás dentro do balão for aumentada e a altura da coluna no braço com a extremidade aberta chegar a 5,0 mm, qual será a nova pressão do gás dentro do balão, em torr?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

A pressão atmosférica aumenta ou diminui conforme a altitude aumenta? (Ignore as variações de temperatura.)

Figura 10.4 À medida que um balão sobe na atmosfera, seu volume aumenta.

10.3 | LEIS DOS GASES

Quatro variáveis são necessárias para definir a condição física ou o *estado* de um gás: temperatura, pressão, volume e quantidade de gás, geralmente expressa em quantidade de matéria (em mols). As equações que expressam as relações entre essas quatro variáveis são chamadas de *leis dos gases*. Como o volume é medido facilmente, as primeiras leis dos gases que serão estudadas expressam o efeito de uma das variáveis sobre o volume, com as duas outras variáveis sendo mantidas constantes.

RELAÇÃO ENTRE A PRESSÃO E O VOLUME: LEI DE BOYLE

Um balão meteorológico inflado solto na superfície da Terra expande à medida que sobe (**Figura 10.4**). Isso ocorre porque a pressão da atmosfera diminui conforme a altura aumenta. Assim, para a primeira relação entre pressão e volume, podemos usar nossa experiência com balões para dizer que o volume do gás aumenta à medida que a pressão exercida sobre o gás diminui.

O químico britânico Robert Boyle (1627–1691) foi o primeiro a investigar a relação entre a pressão de um gás e o seu volume, utilizando um tubo em forma de J, igual ao ilustrado na **Figura 10.5**. No tubo da esquerda, uma quantidade de gás é confinada acima de uma coluna de mercúrio. Boyle percebeu que a pressão sobre o gás poderia ser alterada mediante a adição de mercúrio ao tubo. Ele descobriu que o volume do gás diminui com o aumento da pressão e verificou, por exemplo, que dobrar a pressão diminui o volume do gás pela metade do seu valor inicial.

A **lei de Boyle**, que resume essas observações, afirma que o *volume de uma quantidade fixa de gás, mantida à temperatura constante, é inversamente proporcional à pressão*. Quando duas medidas são inversamente proporcionais, uma fica menor à medida que a outra aumenta. A lei de Boyle pode ser expressa matematicamente por:

$$V = \text{constante} \times 1/P \quad \text{ou} \quad PV = \text{constante} \qquad [10.2]$$

O valor da constante depende da temperatura e da quantidade de gás na amostra.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a pressão total sobre o gás depois que 760 mm de Hg forem adicionados?

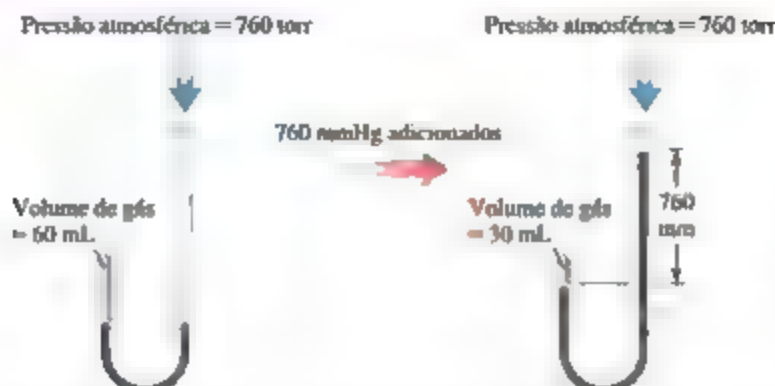



Figura 10.5 Experimento de Boyle, que relaciona a pressão e o volume de um gás.

O gráfico de *V versus P*, ilustrado na **Figura 10.6**, mostra a curva obtida para uma determinada quantidade de gás a uma temperatura fixa. Uma relação linear é obtida quando *V* é representado graficamente em função de $1/P$, conforme a Figura 10.6, à direita.

A lei de Boyle ocupa um lugar especial na história porque o cientista foi o primeiro a realizar experimentos em que uma variável foi sistematicamente alterada para determinar o efeito sobre outra variável. Os dados obtidos na realização dos experimentos foram empregados para estabelecer uma relação empírica: uma "lei".

Aplicamos a lei de Boyle toda vez que respiramos. A caixa torácica, que expande e contrai, e o diafragma, um músculo abaixo dos pulmões, controlam o volume dos pulmões. A inspiração ocorre quando a caixa torácica se expande e o diafragma se move para baixo. Essas duas ações aumentam o volume dos pulmões, diminuindo, assim, a pressão do gás no seu interior. A pressão atmosférica empurra o ar para dentro dos pulmões até que as pressões, interna e atmosférica, sejam igualadas. O processo de expiração é inverso — a caixa torácica se contrai e o diafragma se move para cima, diminuindo o volume dos pulmões. O ar é empurrado para fora deles pelo aumento resultante da pressão.

Reflita

O que acontece com a pressão de um gás em um recipiente fechado se você dobrar o seu volume, mantendo a temperatura constante?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como ficaria um gráfico de *P versus 1/V* para uma quantidade fixa de gás a uma temperatura constante?

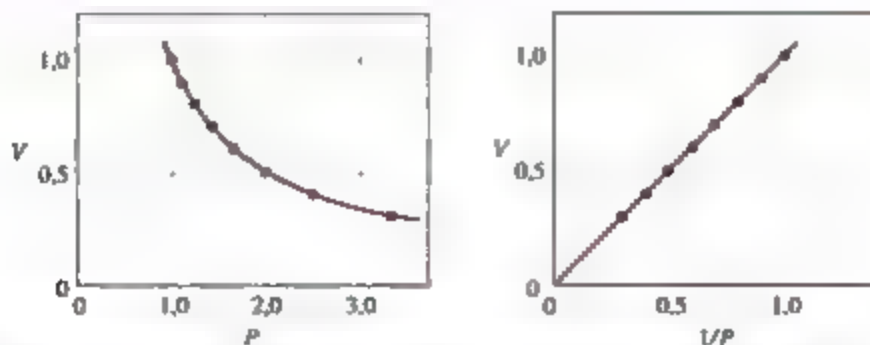



Figura 10.6 Lei de Boyle. Para uma quantidade fixa de gás a uma temperatura constante, o volume do gás é inversamente proporcional à sua pressão.

RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E VOLUME: LEI DE CHARLES

Como mostra a **Figura 10.7**, o volume de um balão inflado aumenta quando a temperatura do gás no seu interior aumenta, e diminui quando a temperatura do gás também diminui.

A relação entre o volume e a temperatura do gás — o volume aumenta quando a temperatura aumenta e diminui quando a temperatura diminui — foi descoberta em 1787, pelo cientista francês Jacques Charles (1746–1823). Alguns dados típicos de temperatura e volume são apresentados na **Figura 10.8**. Observe que a linha tracejada cruza o −273 °C. Note também que é esperado que o gás tenha volume zero a essa temperatura. No entanto, essa situação nunca pode ser presenciada porque todos os gases se liquefazem ou se solidificam antes de atingir essa temperatura.

Em 1848, William Thomson (1824–1907), um físico britânico cujo título era Lord Kelvin, propôs uma escala de temperatura absoluta, agora conhecida como escala Kelvin. Nessa escala, 0 K, chamado de *zero absoluto*, é igual −273,15 °C. (Seção 1.4) Em termos da escala Kelvin, a **lei de Charles** afirma que: *o volume de uma quantidade fixa de gás mantida sob pressão constante é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta*. Assim, dobrar a temperatura absoluta faz com que o volume de gás também dobre. Matematicamente, a lei de Charles estabelece que:

$$V = \text{constante} \times T \quad \text{ou} \quad \frac{V}{T} = \text{constante} \qquad [10.3]$$

em que o valor da constante depende da pressão e da quantidade de gás.

Reflita

O volume de uma quantidade fixa de gás diminui pela metade do seu valor inicial quando a temperatura é reduzida de 100 °C para 50 °C?

Figura 10.7 Efeito da temperatura sobre o volume.

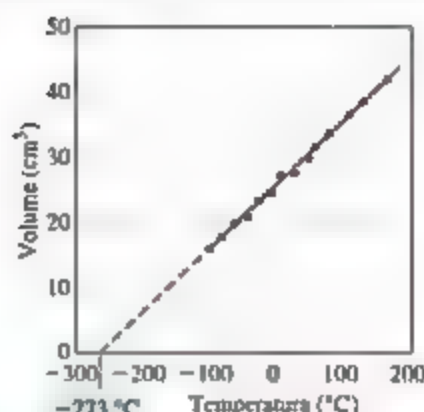



Figura 10.8 **Lei de Charles.** Para uma quantidade fixa de gás a uma pressão constante, o volume de gás é proporcional à temperatura.

RELAÇÃO ENTRE QUANTIDADE E VOLUME: LEI DE AVOGADRO

A relação entre a quantidade de um gás e o seu volume foi estabelecida com base no trabalho de Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1823) e de Amedeo Avogadro (1776–1856).

Gay-Lussac foi uma daquelas figuras extraordinárias da história da ciência que realmente poderia ser chamada de aventureira. Em 1804, ele subiu 23.000 pés em um balão de ar quente — um recorde de altitude que se manteve por várias décadas. Para controlar melhor o balão, Gay-Lussac estudou as propriedades dos gases. Em 1808, ele estabeleceu a *lei da combinação dos volumes*, definindo que: a uma determinada pressão e temperatura, os volumes de gases que reagem uns com os outros são representados por números inteiros e pequenos. Por exemplo, dois volumes de gás hidrogênio reagem com um volume de gás oxigênio, produzindo dois volumes de vapor de água. (Seção 3.1)

Três anos depois, Amedeo Avogadro interpretou a observação de Gay-Lussac, propondo o que hoje é conhecida como a **hipótese de Avogadro**: *volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão contêm números iguais de moléculas*. Por exemplo, 22,4 L de qualquer gás a 0 °C e 1 atm contêm $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de gás (isto é, 1 mol), conforme a **Figura 10.9**.

A **lei de Avogadro** resulta da hipótese de Avogadro, que é a seguinte: *o volume de um gás mantido a temperatura e pressão constantes é diretamente proporcional à quantidade de matéria (em mols) do gás*. Isto é:

$$V = \text{constante} \times n \quad \text{ou} \quad \frac{V}{n} = \text{constante} \qquad [10.4]$$

em que n é a quantidade de matéria. Dessa maneira, dobrar a quantidade de matéria de gás faz com que o volume dobre se T e P permanecerem constantes.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quantos mols de gás há em cada balão?

Volume	22,4 L	22,4 L	22,4 L
Pressão	1 atm	1 atm	1 atm
Temperatura	0 °C	0 °C	0 °C
Massa de gás	4,00 g	28,0 g	16,0 g
Número de moléculas de gás	$6{,}02 \times 10^{23}$	$6{,}02 \times 10^{23}$	$6{,}02 \times 10^{23}$

Figura 10.9 Hipótese de Avogadro. Com o mesmo volume, sob a mesma pressão e temperatura, amostras de gases diferentes têm o mesmo número de moléculas, mas diferentes massas.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.3

Avaliação dos efeitos das variações de *P*, *V*, *n* e *T* sobre um gás

Suponha que tenhamos um gás confinado em um cilindro com um pistão móvel, que está vedado para que não haja vazamentos. ∞ (seções 5.2, 5.3) De que modo cada uma das seguintes variações — (a) aquecer o gás mantendo a pressão constante, (b) reduzir o volume mantendo a temperatura constante; (c) injetar gás adicional mantendo a temperatura e o volume constantes — afetam (i) a pressão do gás, (ii) a quantidade de matéria (em mols) de gás no cilindro e (iii) a distância média entre as moléculas.

SOLUÇÃO

Analise Precisamos pensar em como cada mudança afeta (i) a pressão do gás, (ii) a quantidade de matéria de gás no cilindro e (iii) a distância média entre as moléculas.

Planeje Podemos usar as leis dos gases para avaliar as variações de pressão. A quantidade de matéria de gás no cilindro não será alterada a menos que seja adicionado ou removido gás. Avaliar a distância média entre as moléculas não é tão simples. Para um determinado número de moléculas de gás, a distância média entre elas aumenta à medida que o volume aumenta. Por outro lado, a um volume constante, a distância média entre as moléculas diminui à medida que a quantidade de matéria aumenta. Assim, a distância média entre as moléculas será proporcional a V/n.

Resolva

(a) Como foi estipulado que a pressão se mantém constante, a pressão não é uma variável neste exercício, e o número total de mols de gás também permanece constante. No entanto, com base na lei de Charles, sabemos que aquecer o gás mantendo a pressão constante fará com que o pistão se mova e o volume aumente. Assim, a distância entre as moléculas vai aumentar.

(b) A redução do volume faz com que a pressão aumente (lei de Boyle). Comprimir o gás a um volume menor não altera o número total de moléculas de gás. Dessa forma, a quantidade de matéria total permanece igual. No entanto, a distância média entre as moléculas deve diminuir, por conta do volume menor.

(c) Injetar mais gás no cilindro adicionará mais moléculas fazendo com que a quantidade de matéria de gás no cilindro aumente. Como adicionamos mais moléculas mantendo o volume constante, a distância média entre moléculas diminui. A lei de Avogadro diz que o volume do cilindro aumenta quando adicionamos mais gás, desde que a pressão e a temperatura sejam mantidas constantes. Aqui, o volume é mantido constante, assim como a temperatura. Isso significa que a pressão deve variar. Com base na lei de Boyle, sabemos que existe uma relação inversa entre volume e pressão (PV = constante) e, por isso, concluímos que, se o volume não aumenta quando injetamos mais gás, é provável que a pressão aumente.

Para praticar: exercício 1

Enche-se um balão de hélio com 5,60 litros a 25 °C. Qual será o volume do balão se ele for colocado em nitrogênio líquido para abaixar a temperatura do hélio a 77 K?

(a) 17 L

(b) 22 L

(c) 1,4 L
(d) 0,046 L
(e) 3,7 L

Para praticar: exercício 2

Um cilindro com oxigênio utilizado em um hospital contém 35,4 L de gás oxigênio a uma pressão de 149,6 atm. Quanto de volume o oxigênio ocuparia se fosse transferido para um recipiente com uma pressão de 1,00 atm e a uma temperatura constante?

10.4 | EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL

As três leis analisadas anteriormente foram estabelecidas ao manter duas das quatro variáveis (P, V, T e n) constantes e ao verificar como as duas variáveis restantes eram afetadas. Podemos expressar cada lei como uma relação de proporcionalidade. Usando o símbolo $\propto$ para "é proporcional a", temos:

Lei de Boyle: $V \propto \frac{1}{P}$ (constantes n, T)

Lei de Charles: $V \propto T$ (constantes n, P)

Lei de Avogadro: $V \propto n$ (constantes P, T)

Podemos combinar essas relações em uma lei geral dos gases.

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

e, se chamarmos de R a constante de proporcionalidade, obteremos uma igualdade.

$$V = R\left(\frac{nT}{P}\right)$$

Podemos, então, reorganizá-la da seguinte maneira:

$$PV = nRT \qquad [10.5]$$

que representa a **equação do gás ideal** (também chamada de **lei do gás ideal**). Um **gás ideal** é um gás hipotético cujas relações entre pressão, volume e temperatura são descritas completamente pela equação do gás ideal.

Na derivação da equação do gás ideal, consideramos (a) que as moléculas de um gás ideal não interagem umas com as outras, e (b) que o volume combinado das moléculas é muito menor que o volume ocupado pelo gás, por essa razão, consideramos que as moléculas não ocupam espaço no recipiente. Em muitos casos, o pequeno erro introduzido por esses pressupostos é aceitável. Quando cálculos mais precisos são necessários, podemos corrigir os pressupostos se soubermos algo a respeito do tamanho das moléculas e da atração que elas exercem umas sobre as outras.

O termo R na equação do gás ideal representa a **constante dos gases**. O valor e as unidades de R dependem das unidades de P, V, n e T. O valor de T na equação do gás ideal deve *sempre* ser a temperatura absoluta (kelvin em vez de graus Celsius). A quantidade de gás, n, costuma ser expressa em mols. É comum usar as unidades atmosferas e litros para expressar a pressão e o volume, respectivamente. No entanto, outras unidades podem ser utilizadas. Fora dos Estados Unidos, o pascal costuma ser a unidade mais utilizada para a pressão. A **Tabela 10.2** mostra o valor numérico de R em várias unidades. Ao trabalhar com a equação do gás ideal, você deve escolher a constante R em que as unidades estão concordantes com as unidades de P, V, n e T dadas no problema. Neste capítulo, na maioria das vezes, iremos utilizar $R = 0{,}08206$ L-atm/mol-K porque a pressão é expressa mais frequentemente em atmosferas.

Suponha que tenhamos 1,000 mol de um gás ideal a 1,000 atm e 0,00 °C (273,15 K). De acordo com a equação do gás ideal, o volume do gás é:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1{,}000\ \text{mol})(0{,}08206\ \text{L-atm/mol-K})(273{,}15\ \text{K})}{1{,}000\ \text{atm}} = 22{,}41\ \text{L}$$

As condições 0 °C e 1 atm são chamadas de **condições padrão de temperatura e pressão (CPTP)**. O volume ocupado por um mol de gás ideal nas CPTP, 22,41 L, é conhecido como *volume molar* de um gás ideal nas CPTP.

Reflita

Se 1,00 mol de um gás ideal nas CPTP fosse confinado em um cubo, qual seria o comprimento em cm de uma aresta desse cubo?

Tabela 10.2 Valores numéricos da constante dos gases R em várias unidades.

Unidades	Valor numérico
L-atm/mol-K	0,08206
J/mol-K*	8,314
cal/mol-K	1,987
m^3-Pa/mol-K*	8,314
L-torr/mol-K	62,36

*Unidade do SI

A equação do gás ideal esclarece de maneira adequada as propriedades da maioria dos gases sob diversas condições. No entanto, a equação não é exatamente correta para qualquer gás real. Assim, o volume medido para determinados valores de P, n e T podem ser diferentes do volume calculado com $PV = nRT$ (**Figura 10.10**). Embora os gases reais nem sempre se comportem de maneira ideal, o seu comportamento difere pouco do comportamento ideal, de modo que podemos ignorar quaisquer desvios para todas as situações, exceto para aquelas em que a precisão é fundamental.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual gás se desvia mais do comportamento ideal?

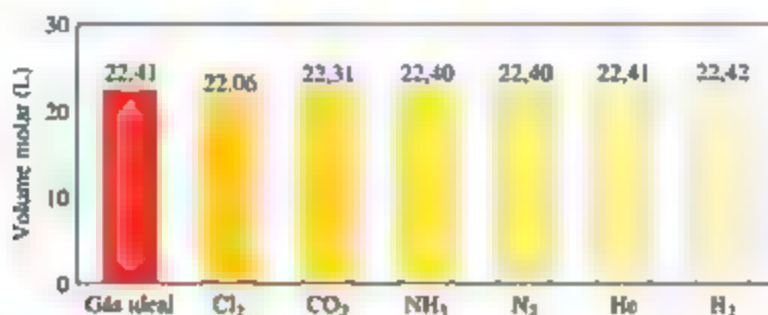



Figura 10.10 Comparação de volumes molares nas CPTP.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.4

Aplicação da equação do gás ideal

O carbonato de cálcio, $CaCO_3(s)$, o principal composto do calcário, é decomposto, quando aquecido, em $CaO(s)$ e $CO_2(g)$. Uma amostra de $CaCO_3$ é decomposta e o dióxido de carbono formado é recolhido em um balão de 250 mL. Após o término da decomposição, a pressão do gás é igual a 1,3 atm a uma temperatura de 31 °C. Quantos mols de gás CO_2 foram produzidos?

SOLUÇÃO

Analise Com base no volume (250 mL), na pressão (1,3 atm) e na temperatura (31 °C) de uma amostra de gás CO_2, devemos calcular a quantidade de matéria (em mols) de CO_2 na amostra.

Planeje Como sabemos os valores de V, P e T, podemos resolver a equação do gás ideal para encontrar a quantidade desconhecida, n.

Resolva Ao analisar e resolver problemas que envolvem as leis dos gases, é útil listar as informações dadas e, em seguida, converter os valores em unidades que estejam de acordo com as de R (0,08206 L-atm/mol K). Nesse caso, os valores fornecidos são:

$$V = 250 \text{ mL} = 0{,}250 \text{ L}$$
$$P = 1{,}3 \text{ atm}$$
$$T = 31\text{ °C} = (31 + 273) \text{ K} = 304 \text{ K}$$

Lembre-se: *a temperatura absoluta deve sempre ser utilizada quando a equação do gás ideal for aplicada.*

Agora, reorganizamos a equação do gás ideal (Equação 10.5) para encontrar n:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1{,}3 \text{ atm})(0{,}250 \text{ L})}{(0{,}08206 \text{ L-atm/mol-K})(304 \text{ K})} = 0{,}013 \text{ mol } CO_2$$

Confira As unidades adequadas são canceladas; isso nos assegura de que reorganizamos a equação do gás ideal da maneira adequada e que as unidades foram convertidas corretamente.

Para praticar: exercício 1

O dirigível da Goodyear contém $5{,}74 \times 10^6$ L de hélio a 25 °C e 1,00 atm. Qual é a massa em gramas do hélio dentro do dirigível? (a) $2{,}30 \times 10^7$ g, (b) $2{,}80 \times 10^6$ g, (c) $1{,}12 \times 10^7$ g, (d) $2{,}34 \times 10^5$ g, (e) $9{,}39 \times 10^5$ g.

Para praticar: exercício 2

Bolas de tênis geralmente são preenchidas com ar ou gás N_2 a uma pressão acima da pressão atmosférica, a fim de aumentar o seu quique. Se uma bola de tênis tem um volume de 144 cm^3 e contém 0,33 g de gás N_2, qual é a pressão dentro da bola a 24 °C?

ESTRATÉGIAS NA QUÍMICA CÁLCULOS QUE ENVOLVEM MUITAS VARIÁVEIS

Neste capítulo, deparamo-nos com uma variedade de problemas baseados na equação do gás ideal, que contém quatro variáveis — P, V, n e T — e uma constante, R. Dependendo do tipo de problema, talvez seja necessário encontrar qualquer uma dessas quatro variáveis.

Para obter as informações necessárias em problemas que envolvam mais de uma variável, sugerimos que sejam realizadas as seguintes etapas.

1. **Liste as informações.** Leia os problemas com cuidado para determinar qual variável é a desconhecida e quais variáveis tiveram seus valores numéricos fornecidos. Cada vez que você encontrar um valor numérico, anote-o. Em muitos casos, é útil fazer uma tabela com as informações fornecidas.
2. **Converter em unidades adequadas.** Certifique-se de que as quantidades foram convertidas em unidades adequadas. Por exemplo, ao utilizar a equação do gás ideal, costuma-se empregar o valor de R, que tem as unidades L-atm/mol-K. Se você tiver uma pressão em torr, precisará convertê-la em atmosferas antes de usar esse valor de R em seus cálculos.
3. **Se uma única equação relacionar as variáveis, resolva a equação para encontrar o valor desconhecido.** Para a equação do gás ideal, essas reorganizações algébricas serão utilizadas em algum momento:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad V = \frac{nRT}{P}, \quad n = \frac{PV}{RT}, \quad T = \frac{PV}{nR}$$

4. **Faça uso da análise dimensional.** Faça o cálculo aplicando as unidades. Utilizar a análise dimensional permite que você confira se resolveu a equação corretamente. Se as unidades forem canceladas, resultando nas unidades da variável desejada, você provavelmente usou a equação corretamente.

Por vezes, não serão apresentados valores definidos para diversas variáveis, o que pode causar a impressão de que o problema não pode ser resolvido. Nesses casos, você deve prestar atenção à informação que pode ser utilizada para determinar as variáveis necessárias. Por exemplo, suponha que você esteja aplicando a equação do gás ideal para calcular a pressão em um problema que apresenta um valor para T, mas não para n ou V. No entanto, o enunciado diz que "a amostra contém 0,15 mol de gás por litro". Você pode representar essa afirmação na expressão.

$$\frac{n}{V} = 0{,}15 \text{ mol/L}$$

Resolvendo a equação do gás ideal para encontrar o valor da pressão, obtemos:

$$P = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

Assim, podemos resolver a equação mesmo sem saber os valores de n e V.

Assim como temos enfatizado, para você se tornar proficiente em solucionar problemas de química, o mais importante é resolver os exercícios *Para praticar* e as atividades reunidas no final de cada capítulo. Usar procedimentos sistemáticos, como os descritos aqui, pode minimizar as dificuldades encontradas na resolução de problemas que envolvem muitas variáveis.

RELACIONANDO A EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL E AS LEIS DOS GASES

As leis dos gases discutidas na Seção 10.3 são casos especiais de equação do gás ideal. Por exemplo, quando n e T são mantidas constantes, o produto nRT contém três constantes e deve ser ele mesmo uma constante:

$$PV = nRT = \text{constante ou } PV = \text{constante} \quad [10.6]$$

Observe que essa reorganização resulta na lei de Boyle. Perceba que, se n e T são constantes, os valores de P e V podem mudar, mas o produto PV deve permanecer constante.

Podemos usar a lei de Boyle para determinar como o volume de um gás varia quando sua pressão também varia. Por exemplo, se um cilindro equipado com um pistão móvel contém 50,0 L de gás O_2 a 18,5 atm e 21 °C, qual será o volume que o gás ocupará se a temperatura for mantida a 21 °C e a pressão, reduzida a 1,00 atm? Como o produto PV é uma constante quando um gás é mantido sob n e T constantes, sabemos que:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad [10.7]$$

em que P_1 e V_1 são os valores iniciais, e P_2 e V_2 são os valores finais. Dividindo ambos os lados dessa equação por P_2, temos o volume final, V_2:

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} = (50{,}0 \text{ L})\left(\frac{18{,}5 \text{ atm}}{1{,}00 \text{ atm}}\right) = 925 \text{ L}$$

A resposta é razoável porque um gás se expande à medida que sua pressão diminui.

De modo semelhante, podemos começar com a equação do gás ideal e obter relações entre quaisquer outras duas variáveis, V e T (lei de Charles), n e V (lei de Avogadro), ou P e T.

Frequentemente nos deparamos com a situação em que P, V e T variam para uma quantidade fixa de mols de gás. Como n é constante nessa situação, a equação do gás ideal determina que:

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.5

Cálculo do efeito das variações de temperatura sobre a pressão

A pressão do gás em uma lata de aerossol é de 1,5 atm a 25 °C. Considerando que o gás obedece à equação do gás ideal, qual será a pressão quando a lata for aquecida a 450 °C?

SOLUÇÃO

Analise Com base na pressão inicial (1,5 atm) e na temperatura (25 °C) do gás, devemos calcular a pressão a uma temperatura mais elevada (450 °C).

Planeje O volume e a quantidade de matéria do gás não variam, por isso, devemos aplicar uma equação que relacione temperatura e pressão. Convertendo a temperatura na escala Kelvin e listando as informações fornecidas, temos:

	P	T
Inicial	1,5 atm	298 K
Final	P_2	723 K

Resolva Para determinar como P e T estão relacionados, o primeiro passo é aplicar a equação do gás ideal e isolar as quantidades que não variam (n, V e R) de um lado e as variáveis (P e T) do outro.

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante}$$

Como a razão P/T é uma constante, podemos escrever

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

(em que os subscritos 1 e 2 representam os estados inicial e final, respectivamente). Reorganizando para obter P_2 e substituindo os dados fornecidos, temos:

$$P_2 = (1{,}5 \text{ atm})\left(\frac{723 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right) = 3{,}6 \text{ atm}$$

Confira Essa resposta é intuitivamente razoável — aumentar a temperatura de um gás aumenta a sua pressão.

Comentário A partir desse exemplo, fica claro por que latas de aerossol contêm um aviso de que não devem ser colocadas próximas ao fogo.

Para praticar: exercício 1

Se você encher o pneu do seu carro com uma pressão de 32 psi (libras por polegada quadrada) em um dia quente, no qual a temperatura é 35 °C (95 °F), qual é a pressão (em psi) em um dia frio, no qual a temperatura é −15 °C (5 °F)? Considere que não há vazamentos de gás entre as medidas e que o volume do pneu não varia. (a) 38 psi, (b) 27 psi, (c) −13,7 psi, (d) 1,8 psi, (e) 13,7 psi.

Para praticar: exercício 2

A pressão em um tanque de gás natural é mantida a 2,20 atm. Em um dia em que a temperatura é −15 °C, o volume de gás no tanque é $3{,}25 \times 10^3$ m³. Qual é o volume da mesma quantidade de gás em um dia em que a temperatura é 31 °C?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.6

Aplicação da lei combinada dos gases

Um balão inflado tem volume de 6,0 L ao nível do mar (1,0 atm) e sobe a uma altitude na qual a pressão é 0,45 atm. Durante a subida, a temperatura do gás cai de 22 °C para −21 °C. Calcule o volume do balão na altitude final.

SOLUÇÃO

Analise Precisamos determinar um novo volume para uma amostra de gás quando a pressão e a temperatura variam.

Planeje Novamente, vamos converter as temperaturas em kelvins e listar as informações fornecidas.

	P	V	T
Inicial	1,0 atm	6,0 L	295 K
Final	0,45 atm	V_2	252 K

Como n é constante, podemos aplicar a Equação 10.8.

Resolva Reorganizando a Equação 10.8 para encontrar o V_2, temos:

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} = (6{,}0 \text{ L})\left(\frac{1{,}0 \text{ atm}}{0{,}45 \text{ atm}}\right)\left(\frac{252 \text{ K}}{295 \text{ K}}\right) = 11 \text{ L}$$

Confira O resultado parece razoável. Observe que o cálculo envolve a multiplicação do volume inicial por uma razão de pressões e uma razão de temperaturas. Intuitivamente, espera-se que a diminuição da pressão faça com que o volume aumente, enquanto a diminuição da temperatura ocasiona o efeito oposto. Uma vez que a variação de pressão causa mais efeitos que a variação da temperatura, espera-se que o resultado da variação de pressão prevaleça quando o volume final é determinado, o que, de fato, ocorre.

Para praticar: exercício 1

Um gás ocupa um volume de 0,75 L a 20 °C e 720 torr. Que volume o gás ocuparia a 41 °C e 760 torr? (a) 1,45 L, (b) 0,85 L, (c) 0,76 L, (d) 0,66 L, (e) 0,35 L.

Para praticar: exercício 2

Uma amostra de 0,50 mol de gás oxigênio é confinada a 0 °C e 1,0 atm em um cilindro com um pistão móvel. O pistão comprime o gás até que o volume final seja a metade do seu valor inicial e a pressão final seja 2,2 atm. Qual é a temperatura final do gás em graus Celsius?

Se representarmos as condições iniciais e finais com os subscritos 1 e 2, respectivamente, podemos escrever:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad [10.8]$$

Essa equação é geralmente chamada de *lei combinada dos gases*.

10.5 | OUTRAS APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL

Nesta seção, utilizaremos primeiro a equação do gás ideal para definir a relação entre a densidade de um gás e a sua massa molar para, em seguida, calcular os volumes de gases formados ou consumidos em reações químicas.

DENSIDADES E MASSA MOLAR DOS GASES

Lembre-se de que a densidade tem unidades de massa por unidade de volume ($d = m/V$). ∞ (Seção 1.4) Podemos organizar a equação do gás ideal para obter unidades semelhantes de quantidade de matéria (em mols) por unidade de volume:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Se multiplicarmos ambos os lados dessa equação pela massa molar, $\mathcal{M}$, que representa o número de gramas em 1 mol de uma substância ∞ (Seção 3.4), obtemos:

$$\frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.9]$$

O termo à esquerda é igual à densidade em gramas por litro:

$$\frac{\text{mols}}{\text{litro}} \times \frac{\text{gramas}}{\text{mol}} = \frac{\text{gramas}}{\text{litro}}$$

Assim, a densidade do gás também é dada pela expressão à direita, na Equação 10.9:

$$d = \frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \quad [10.10]$$

Esta equação indica que a densidade de um gás depende da sua pressão, da massa molar e da temperatura. Quanto maior for a massa molar e a pressão, mais denso será o gás. Por outro lado, quanto mais alta for a temperatura, menos denso será o gás. Embora os gases formem misturas homogêneas, um gás menos denso ficará acima de um gás mais denso, se não houver mistura. Por exemplo, o CO_2 tem uma massa molar maior que a do N_2 ou a do O_2 e, portanto, é mais denso que o ar. Por essa razão, o CO_2 liberado de um extintor de incêndio de CO_2 cobre o fogo, impedindo que o O_2 chegue ao material combustível. O "gelo seco", que é CO_2 sólido, converte-se diretamente em gás CO_2 à temperatura ambiente, e a névoa resultante (que, na verdade, são gotículas de água condensadas resfriadas pelo CO_2) flui para baixo (**Figura 10.11**).

Quando temos massas molares iguais de dois gases sob pressão igual, mas com temperaturas diferentes, o gás com maior temperatura é menos denso que o com menor temperatura, de modo que o mais quente sobe. A

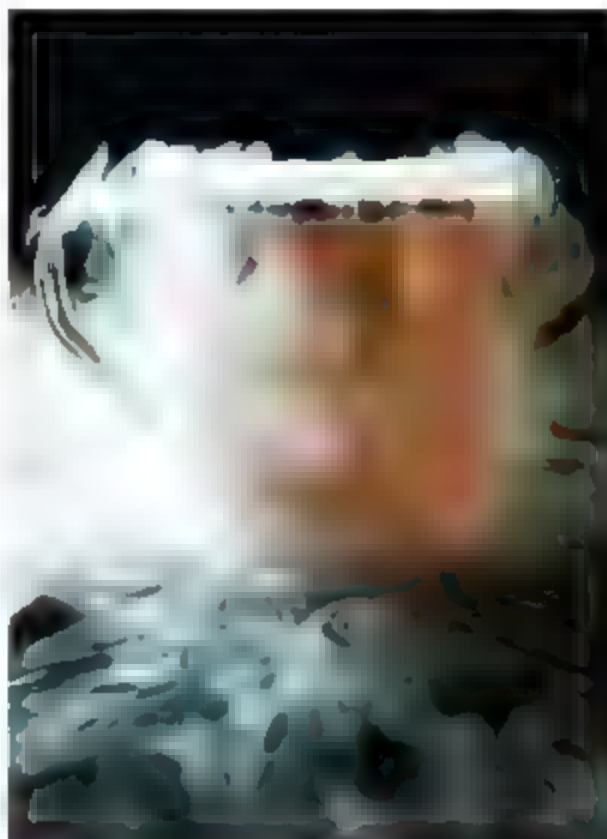



Figura 10.11 O gás dióxido de carbono flui para baixo, porque é mais denso que o ar.

diferença entre as densidades do ar quente e do ar frio é responsável pela subida dos balões de ar quente. Ela também é responsável por muitos fenômenos climáticos, a exemplo da formação de grandes nuvens carregadas durante tempestades.

Reflita

O vapor d'água é mais ou menos denso que o N_2 sob condições iguais de temperatura e pressão?

A Equação 10.10 pode ser rearranjada para que a massa molar de um gás seja calculada:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \qquad [10.11]$$

Assim, podemos utilizar a densidade de um gás medida experimentalmente para determinar a massa molar das moléculas de gás, conforme é exemplificado no *Exercício resolvido 10.8*.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.7

Cálculo da densidade do gás

Qual é a densidade do vapor de tetracloreto de carbono a 714 torr e 125 °C?

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a densidade de um gás com base no nome, pressão e temperatura. A partir do nome, podemos escrever a fórmula química da substância e determinar sua massa molar.

Planeje A densidade pode ser calculada ao aplicar a Equação 10.10. No entanto, antes de fazermos isso, devemos converter as unidades das quantidades indicadas nas unidades adequadas, graus Celsius para kelvin e pressão para atmosferas. Também devemos calcular a massa molar do CCl_4.

Resolva A temperatura absoluta é 125 + 273 = 398 K. A pressão é (714 torr) (1 atm/760 torr) = 0,939 atm. A massa molar do CCl_4 é 12,01 + (4) (35,45) = 153,8 g/mol. Portanto:

$$d = \frac{(0{,}939\ \text{atm})(153{,}8\ \text{g/mol})}{(0{,}08206\ \text{L-atm/mol-K})(398\ \text{K})} = 4{,}42\ \text{g/L}$$

Confira Se dividirmos a massa molar (g/mol) pela densidade (g/L), temos L/mol. O valor numérico é de aproximadamente 154/4,4 = 35, sendo esse um valor estimado adequado para o volume molar de um gás aquecido a 125 °C e a uma pressão próxima da atmosférica. Podemos, assim, concluir que nossa resposta é razoável.

Para praticar: exercício 1

Qual é a densidade do metano, CH_4, em um balão em que a pressão é 910 torr e a temperatura, 255 K? (a) 0,92 g/L, (b) 697 g/L, (c) 0,057 g/L, (d) 16 g/L, (e) 0,72 g/L.

Para praticar: exercício 2

A massa molar média da atmosfera na superfície de Titã, a maior lua de Saturno, é 28,6 g/L. A temperatura da superfície é 95 K e a pressão, 1,6 atm. Considerando um comportamento ideal, calcule a densidade da atmosfera de Titã.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.8

Cálculo da massa molar de um gás

Um recipiente grande evacuado tem, inicialmente, uma massa de 134,567 g. Quando o balão é cheio com um gás de massa molar desconhecida a uma pressão de 735 torr e 31 °C, sua massa é 137,456 g. Quando o balão é evacuado novamente e, em seguida, enchido com água a 31 °C, sua massa é 1.067,9 g. (A essa temperatura, a densidade da água é 0,997 g/mL.) Considerando que a equação do gás ideal é aplicável, calcule a massa molar do gás.

SOLUÇÃO

Analise Com base na temperatura (31 °C) e na pressão (735 torr) de um gás, além das outras informações necessárias para determinar seu volume e sua massa, devemos calcular sua massa molar.

Planeje Os dados obtidos quando o balão é preenchido com água podem ser utilizados para calcular o volume do recipiente. A massa do balão vazio e do balão cheio de gás pode ser utilizada para calcular a massa do gás. A partir dessas quantidades, calcula-se a densidade do gás e, em seguida, aplica-se a Equação 10.11 para calcular a massa molar do gás.

Resolva O volume de gás é igual ao volume de água que o balão pode conter, calculado com base na massa e na densidade da água. A massa de água é a diferença entre as massas do frasco cheio e evacuado:

$$1.067,9 \text{ g} - 134,567 \text{ g} = 933,3 \text{ g}$$

Reorganizando a equação da densidade ($d = m/V$), temos:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{(933,3 \text{ g})}{(0,997 \text{ g/mL})} = 936 \text{ mL} = 0,936 \text{ L}$$

A massa de gás é a diferença entre a massa do balão preenchido com gás e a massa do frasco evacuado:

$$137,456 \text{ g} - 134,567 \text{ g} = 2,889 \text{ g}$$

Conhecendo os valores da massa do gás (2,889 g) e do seu volume (0,936 L), podemos calcular a densidade:

$$d = 2,889 \text{ g}/0,936 \text{ L} = 3,09 \text{ g/L}$$

Depois de converter a pressão em atmosferas e a temperatura em kelvins, podemos aplicar a Equação 10.11 para calcular a massa molar:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(3,09 \text{ g/L})(0,08206 \text{ L-atm/mol-K})(304 \text{ K})}{(0,967 \text{ atm})}$$

$$= 79,7 \text{ g/mol}$$

Confira As unidades estão adequadas, e o valor de massa molar obtido é razoável para uma substância gasosa em temperatura próxima à temperatura ambiente.

Para praticar: exercício 1

Qual é a massa molar de um hidrocarboneto desconhecido, cuja densidade medida é 1,97 g/L nas CPTP? **(a)** 4,04 g/mol, **(b)** 30,7 g/mol, **(c)** 44,1 g/mol, **(d)** 48,2 g/mol.

Para praticar: exercício 2

Calcule a massa molar média do ar seco, considerando que sua densidade é igual a 1,17 g/L a 21 °C e 740,0 torr.

VOLUMES DE GASES EM REAÇÕES QUÍMICAS

Estamos frequentemente envolvidos na tarefa de identificar a identidade e/ou a quantidade de um gás envolvido em uma reação química. Assim, é de grande utilidade ser capaz de calcular os volumes de gases consumidos ou produzidos em reações. Esses cálculos são baseados no conceito de mol e em equações químicas balanceadas. (Seção 3.6) Os coeficientes de uma equação química balanceada indicam as quantidades relativas (em mols) de reagentes e produtos presentes em uma reação. A equação do gás ideal relaciona a quantidade de matéria (em mols) de um gás a P, V e T.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.9

Relacionando variáveis de gases e estequiometria da reação

Air bags automotivos são insuflados por nitrogênio gasoso, gerado pela rápida decomposição da azida de sódio, NaN_3:

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

Se um *air bag* tem um volume de 36 L e será preenchido com nitrogênio gasoso a 1,15 atm e 26 °C, quantos gramas de NaN_3 devem ser decompostos?

SOLUÇÃO

Analise Este é um problema que requer a realização de várias etapas. Temos o volume, a pressão e a temperatura do gás N_2, além da equação química da reação na qual é gerado. Com base nessas informações, devemos calcular o número de gramas de NaN_3 necessários para obter o N_2 de que precisamos.

Planeje Precisamos usar os dados de gás (P, V e T) e a equação do gás ideal para calcular a quantidade de matéria de gás N_2 que deve ser formada para que o *air bag* funcione corretamente. Podemos, então, aplicar a equação balanceada para determinar a quantidade de matéria de NaN_3 necessária. Finalmente, vamos converter mols de NaN_3 em gramas.

Dados do gás ⟶ mol de N_2 ⟶ mol de NaN_3 ⟶ g de NaN_3

Resolva A quantidade de matéria de N_2 é determinada por meio da equação do gás ideal:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1,15 \text{ atm})(36 \text{ L})}{(0,08206 \text{ L-atm/mol-K})(299 \text{ K})} = 1,69 \text{ mol de } N_2$$

Usamos os coeficientes na equação balanceada para calcular a quantidade de matéria de NaN_3:

$$(1{,}69 \text{ mol de } N_2)\left(\frac{2 \text{ mols de } NaN_3}{3 \text{ mols de } N_2}\right) = 1{,}12 \text{ mol de } NaN_3$$

Finalmente, utilizando a massa molar de NaN_3, convertemos mols de NaN_3 em gramas:

$$(1{,}12 \text{ mol } NaN_3)\left(\frac{65{,}0 \text{ g } NaN_3}{1 \text{ mol } NaN_3}\right) = 73 \text{ g } NaN_3$$

Confira As unidades se cancelam de maneira adequada em cada etapa do cálculo, deixando-nos com as unidades corretas na resposta, g de NaN_3.

Para praticar: exercício 1

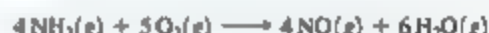
Quando o óxido de prata é aquecido, ele se decompõe de acordo com a reação:

$$2\,Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4\,Ag(s) + O_2(g)$$

Se 5,76 g de Ag_2O são aquecidos e o O_2 produzido pela reação é coletado em um balão evacuado, qual é a pressão do gás de O_2 se o volume do balão for de 0,65 L e a temperatura do gás, de 25 °C? (a) 0,94 atm, (b) 0,039 atm, (c) 0,012 atm, (d) 0,47 atm, (e) 3,2 atm.

Para praticar: exercício 2

Na primeira etapa do processo industrial de fabricação do ácido nítrico, a amônia reage com o oxigênio na presença de um catalisador adequado, formando óxido nítrico e vapor de água:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

Quantos litros de $NH_3(g)$ a 850 °C e 5,00 atm são necessários para reagir com 1,00 mol de $O_2(g)$ nessa reação?

10.6 | MISTURAS DE GASES E PRESSÕES PARCIAIS

Até este momento, consideramos principalmente gases puros — que consistem em apenas uma substância no estado gasoso. Contudo, como podemos lidar com misturas de dois ou mais gases diferentes? Ao estudar as propriedades do ar, John Dalton ∞ (Seção 2.1) fez uma observação importante: *a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões que cada um exerceria se estivesse sozinho.* A pressão exercida por um componente específico de uma mistura de gases é chamada **pressão parcial** do componente. A observação de Dalton é conhecida como **lei de Dalton das pressões parciais**.

Se assumirmos que P_t é a pressão total de uma mistura de gases e P_1, P_2, P_3, P_n são as pressões parciais dos gases, pode-se escrever a lei de Dalton das pressões parciais da seguinte maneira:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots \qquad [10.12]$$

Essa equação implica que cada gás se comporta de maneira independente dos outros, como se pode ver pela análise a seguir. Consideremos que n_1, n_2, n_3, n_n representam a quantidade de matéria de cada um dos gases na mistura e n_t é a quantidade de matéria total de gás. Se cada gás obedece à equação do gás ideal, podemos escrever:

$$P_1 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right); \quad P_2 = n_2\left(\frac{RT}{V}\right); \quad P_3 = n_3\left(\frac{RT}{V}\right); \text{ e assim por diante}$$

Todos os gases em um recipiente devem ocupar o mesmo volume e chegarão a uma temperatura igual em um período relativamente curto. Com base nesses fatos, podemos simplificar a Equação 10.12 e obtemos:

$$P_t = (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)\left(\frac{RT}{V}\right) = n_t\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad [10.13]$$

Isto é, em temperatura e volume constantes, a pressão total de uma amostra de gás é determinada pela quantidade de matéria total de gás presente, se esse total representa apenas um gás ou uma mistura de gases.

Reflita

De que maneira a pressão parcial exercida pelo gás N_2 é afetada quando um pouco de O_2 é introduzido dentro de um recipiente se a temperatura e o volume permanecerem constantes? Como a pressão total é afetada?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.10

Aplicação da lei de Dalton de pressões parciais

Uma mistura de 6,00 g de $O_2(g)$ e 9,00 g de $CH_4(g)$ é colocada em um recipiente de 15,0 L a 0 °C. Qual é a pressão parcial de cada um dos gases e qual é a pressão total no recipiente?

SOLUÇÃO

Análise Precisamos calcular a pressão de dois gases no mesmo volume e à temperatura igual.

Planeje Como cada gás se comporta de maneira independente, podemos aplicar a equação do gás ideal para calcular a pressão que cada um exerceria se o outro não estivesse presente. De acordo com a lei de Dalton, a pressão total é a soma dessas duas pressões parciais.

Resolva Primeiro, convertemos a massa de cada gás em mols:

$$n_{O_2} = (6{,}00 \text{ g de } O_2)\left(\frac{1 \text{ mol de } O_2}{32{,}0 \text{ g de } O_2}\right) = 0{,}188 \text{ mol de } O_2$$

$$n_{CH_4} = (9{,}00 \text{ g de } CH_4)\left(\frac{1 \text{ mol de } CH_4}{16{,}0 \text{ g de } CH_4}\right) = 0{,}563 \text{ mol de } CH_4$$

Depois, utilizamos a equação do gás ideal para calcular a pressão parcial de cada gás.

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{(0{,}188 \text{ mol})(0{,}08206 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15{,}0 \text{ L}} = 0{,}281 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}RT}{V} = \frac{(0{,}563 \text{ mol})(0{,}08206 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})}{15{,}0 \text{ L}} = 0{,}841 \text{ atm}$$

De acordo com a lei de Dalton das pressões parciais (Equação 10.12), a pressão total no recipiente é a soma das pressões parciais:

$$P_t = P_{O_2} + P_{CH_4} = 0{,}281 \text{ atm} + 0{,}841 \text{ atm} = 1{,}122 \text{ atm}$$

Confira Uma pressão de aproximadamente 1 atm parece estar correta para uma mistura de cerca de 0,2 mol de O_2 e um pouco mais de 0,5 mol de CH_4, em um volume de 15 L, uma vez que 1 mol de um gás ideal, à pressão de 1 atm e temperatura de 0 °C ocupa cerca de 22 L.

Para praticar: exercício 1

Um cilindro de 15 L contém 4,0 g de hidrogênio e 28 g de nitrogênio. Se a temperatura é 27 °C, qual é a pressão total da mistura? (a) 0,44 atm, (b) 1,6 atm, (c) 3,3 atm, (d) 4,9 atm, (e) 9,8 atm.

Para praticar: exercício 2

Qual é a pressão total exercida por uma mistura de 2,00 g de $H_2(g)$ e 8,00 g de $N_2(g)$ a 273 K em um recipiente de 10,0 L?

PRESSÕES PARCIAIS E FRAÇÕES MOLARES

Como cada um dos gases em uma mistura comporta-se de maneira independente, pode-se relacionar a quantidade de determinado gás de uma mistura com sua pressão parcial. Para um gás ideal, podemos escrever:

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1RT/V}{n_tRT/V} = \frac{n_1}{n_t} \quad [10.14]$$

A razão n_1/n_t é chamada de *fração molar do gás 1*, que denotamos X_1. A **fração molar**, X, é um número adimensional que expressa a razão entre a quantidade de matéria de um componente de uma mistura e a quantidade de matéria total da mistura. Assim, para o gás 1, temos:

$$X_1 = \frac{\text{Mols do composto 1}}{\text{Total de mols}} = \frac{n_1}{n_t} \quad [10.15]$$

Podemos, então, combinar as Equações 10.14 e 10.15 para obter:

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t}\right)P_t = X_1P_t \quad [10.16]$$

A fração molar de N_2 no ar é 0,78 — isso significa que 78% das moléculas de ar são de N_2. Desse modo, se a pressão barométrica é de 760 torr, a pressão parcial de N_2 é:

$$P_{N_2} = (0{,}78)(760 \text{ torr}) = 590 \text{ torr}$$

Esse resultado faz sentido intuitivamente: como o N_2 compõe 78% da mistura, ele contribui com 78% da pressão total.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.11

Relacionando frações molares e pressões parciais

Um estudo dos efeitos de certos gases no crescimento das plantas exige uma atmosfera sintética composta por 1,5 mol% de CO_2, 18,0 mol% de O_2 e 80,5 mol% de Ar. (a) Calcule a pressão parcial do O_2 na mistura se a pressão total da atmosfera é 745 torr. (b) Se essa atmosfera for mantida em um espaço de 121 L a 295 K, quantos mols de O_2 serão necessários?

SOLUÇÃO

Analise Para (a), precisamos calcular a pressão parcial de O_2, dada sua percentagem molar e a pressão total da mistura. Para (b), precisamos calcular a quantidade de matéria de O_2 na mistura, dado seu volume (121 L), temperatura (745 torr) e a pressão parcial do item (a).

Planeje Calculamos as pressões parciais aplicando a Equação 10.16, e, em seguida, usamos P_{O_2}, V e T na equação do gás ideal para calcular a quantidade de matéria de O_2.

Resolva

(a) A percentagem em mols representa a fração molar multiplicada por 100. Portanto, a fração molar do O_2 é 0,180. A Equação 10.16 resulta em:

$$P_{O_2} = (0{,}180)(745 \text{ torr}) = 134 \text{ torr}$$

(b) Listando as variáveis fornecidas e fazendo a conversão nas unidades adequadas, temos:

$$P_{O_2} = (134 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 0{,}176 \text{ atm}$$

$$V = 121 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = ?$$

$$R = 0{,}08206 \frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}$$

$$T = 295 \text{ K}$$

Resolvendo a equação do gás ideal para o N_{O_2}, temos:

$$n_{O_2} = P_{O_2}\left(\frac{V}{RT}\right)$$

$$= (0{,}176 \text{ atm})\frac{121 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ L-atm/mol-K})(295 \text{ K})}$$

$$= 0{,}880 \text{ mol}$$

Confira As unidades conferem, e a resposta parece ser a ordem correta de magnitude.

Para praticar: exercício 1

Um recipiente de 4,0 L, que contém N_2 nas CPTP, e um recipiente de 2,0 L, que contém H_2 nas CPTP, estão conectados por uma válvula. Se a válvula for aberta, permitindo que os gases se misturem, qual é a fração molar de hidrogênio nessa mistura? (a) 0,034, (b) 0,33, (c) 0,50, (d) 0,67, (e) 0,96.

Para praticar: exercício 2

A partir dos dados coletados pela *Voyager 1*, cientistas estimaram a composição da atmosfera de Titã, a maior lua de Saturno. A pressão sobre a superfície de Titã é 1,220 torr. A atmosfera consiste em 82 mol% de N_2, 12 mol% de Ar e 6,0 mol% de CH_4. Calcule a pressão parcial de cada gás.

10.7 | TEORIA CINÉTICO-MOLECULAR DOS GASES

A equação do gás ideal descreve *como* os gases se comportam, mas não o *porquê* de eles se comportarem de tal maneira. Por que um gás se expande quando aquecido sob pressão constante? Ou por que sua pressão aumenta quando é comprimido sob temperatura constante? Para entender as propriedades físicas dos gases, precisamos de um modelo que nos ajude a imaginar o que acontece com as partículas de gases quando condições como pressão ou temperatura são alteradas. Esse modelo, conhecido como **teoria cinético-molecular dos gases**, foi desenvolvido ao longo de um período de aproximadamente 100 anos, que teve seu desfecho em 1857, quando Rudolf Clausius (1822–1888) publicou uma versão completa e satisfatória dessa teoria.

A teoria cinético-molecular (ou a teoria de moléculas em movimento) é resumida pelos seguintes postulados:

1. Os gases consistem em um grande número de moléculas que estão em movimento contínuo e aleatório. (A palavra *molécula* é empregada aqui para designar a menor partícula de qualquer gás, embora alguns gases, como os gases nobres, sejam formados por átomos individuais. Tudo o que aprendemos sobre o comportamento dos gases, com base na teoria cinético-molecular, aplica-se igualmente aos gases atômicos.)
2. O volume total de todas as moléculas dos gases é desprezível quando comparado ao volume total no qual o gás está contido.
3. As forças atrativas e repulsivas entre as moléculas de gás são desprezíveis.
4. A energia pode ser transferida entre moléculas durante as colisões, mas, desde que a temperatura permaneça constante, a energia cinética *média* das moléculas não é alterada com o tempo.
5. A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura absoluta. Em qualquer temperatura, as moléculas de todos os gases têm a mesma energia cinética média.

A teoria cinético-molecular explica a pressão e a temperatura em nível molecular. A pressão de um gás é causada por colisões das moléculas com as paredes do recipiente (**Figura 10.12**). A magnitude da pressão é determinada pela frequência e força com que as moléculas se chocam contra as paredes do recipiente.

A temperatura absoluta de um gás representa a medida da energia cinética *média* de suas moléculas. Se dois gases estão em uma mesma temperatura, suas moléculas apresentarão a mesma energia cinética média (o quinto postulado da teoria cinético-molecular). Se a temperatura absoluta de um gás é dobrada, a energia cinética média

de suas moléculas também dobra. Assim, o movimento molecular aumenta com o aumento da temperatura.

Figura 10.12 Origem molecular da pressão do gás.

DISTRIBUIÇÕES DA VELOCIDADE MOLECULAR

Embora coletivamente as moléculas de uma amostra de gás tenham uma energia cinética *média* e, portanto, velocidade média, as moléculas individuais se movem com velocidades diferentes. Toda molécula colide frequentemente com outras moléculas. O momento é conservado em cada colisão, mas uma das moléculas que colidem pode ser desviada em alta velocidade, enquanto a outra está quase parada. O resultado é que, a qualquer instante, as moléculas da amostra apresentam diferentes velocidades. Na **Figura 10.13**(a), que mostra a distribuição de velocidades moleculares para o nitrogênio gasoso a 0 °C e a 100 °C, vemos que uma fração maior das moléculas a 100 °C move-se com velocidades mais elevadas. Isso significa que a amostra a 100 °C tem a energia cinética média mais elevada.

Em todo gráfico de distribuição de velocidades moleculares em uma amostra de gás, o pico da curva representa a velocidade mais provável, u_{mp}, ilustrado na Figura 10.13 (b). As velocidades mais prováveis da Figura 10.13(a), por exemplo, são 4×10^2 m/s para a amostra a 0 °C e 5×10^2 m/s para a amostra a 100 °C. A Figura 10.13 (b) também mostra a **velocidade média quadrática** (rms, do inglês *root-mean square*), u_{rms}, das moléculas. Essa é a velocidade de uma molécula que possui uma energia cinética idêntica à energia cinética média da amostra. A velocidade rms não é exatamente igual à velocidade média, u_{av}. No entanto, a diferença entre as duas é pequena. Na Figura 10.13(b), por exemplo, a velocidade média quadrática é cerca de $4,9 \times 10^2$ m/s e a velocidade média, cerca de $4,5 \times 10^2$ m/s.

Se você calcular as velocidades rms (como veremos na Seção 10.8), vai achar que a velocidade rms é quase 6×10^2 m/s para a amostra a 100 °C, mas ligeiramente inferior a 5×10^2 m/s para a amostra a 0 °C. Observe que a curva de distribuição se alarga à medida que avançamos para uma temperatura mais alta, indicando que a faixa de velocidades moleculares aumenta com a temperatura.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Estime a fração de moléculas, a 100 °C, com velocidades inferiores a 300 m/s.

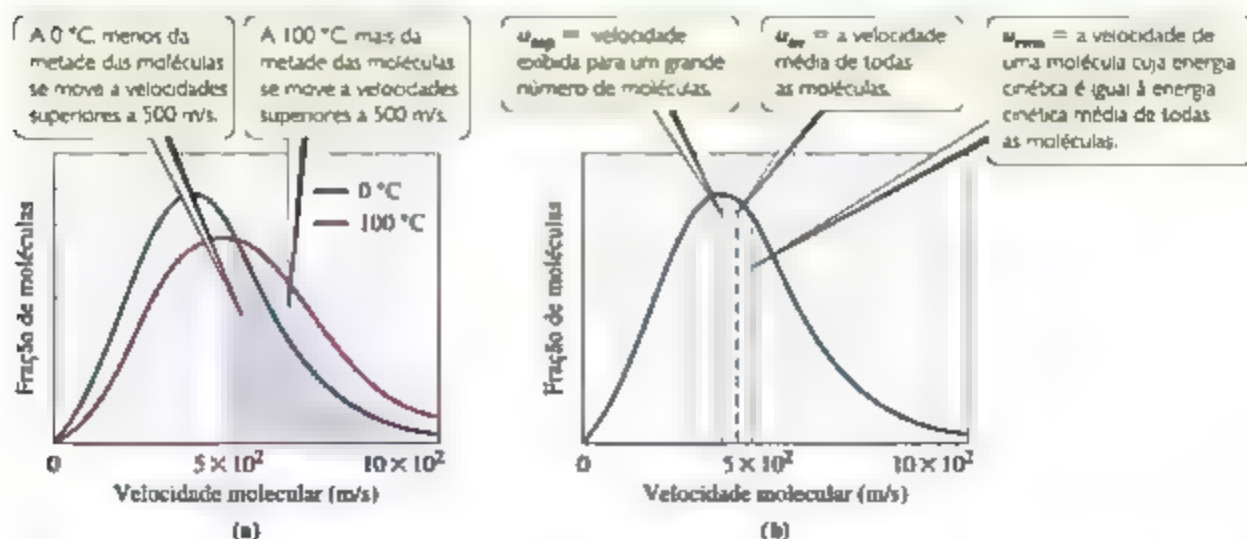



Figura 10.13 Distribuição de velocidades moleculares para o gás nitrogênio. (a) O efeito da temperatura sobre a velocidade molecular. A área relativa sob a curva para uma faixa de velocidades determina a fração relativa de moléculas que apresentam essas velocidades. (b) Posição da velocidade mais provável (u_{mp}), média (u_{av}) e a velocidade média quadrática (u_{rms}) de moléculas de gás. Os dados aqui apresentados são para o gás nitrogênio a 0 °C.

A velocidade rms é importante porque a energia cinética média das moléculas de gás em uma amostra é igual a $1/2m(u_{rms})^2$. (Seção 5.1) Como a massa não muda com a temperatura, o aumento da energia cinética média de $1/2m(u_{rms})^2$ à medida que a temperatura aumenta implica que a velocidade rms das moléculas (assim como u_{av} e u_{mp}) aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Reflita

Considere três gases, todos a 298 K: HCl, H_2 e O_2. Liste os gases em ordem crescente de velocidade média.

APLICAÇÃO DA TEORIA CINÉTICO-MOLECULAR À LEI DOS GASES

As observações empíricas em relação às propriedades gasosas da maneira como foram expressas pelas diferentes leis dos gases são facilmente entendidas por meio da teoria cinético-molecular. Os exemplos a seguir ilustram esse ponto:

1. **Um aumento de volume sob uma temperatura constante faz com que a pressão diminua.** Uma temperatura constante significa que a energia cinética média das moléculas de gás permanece inalterada. Isso significa que a velocidade rms das moléculas permanece inalterada. Quando o volume aumenta, as moléculas devem se mover por distâncias mais longas entre as colisões. Consequentemente, ocorrem menos colisões com as paredes do recipiente por unidade de tempo, significando que a pressão diminui. Assim, a teoria cinético-molecular explica a lei de Boyle.
2. **Um aumento de temperatura a volume constante faz com que a pressão aumente.** Um aumento de temperatura significa um aumento da energia cinética média das moléculas e de u_{rms}. Como não há variação no volume, o aumento de temperatura provoca mais colisões com as paredes por unidade de tempo, porque as moléculas estão se deslocando mais rapidamente. Além disso, o momento em cada colisão aumenta (as moléculas atacam as paredes com mais força). Um maior número de colisões mais fortes faz com que a pressão aumente, e a teoria explica esse aumento.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.12

Aplicação da teoria cinético-molecular

Uma amostra de gás O_2, inicialmente nas CPTP, é comprimida a um volume menor sob temperatura constante. Qual efeito essa variação tem sobre (a) a energia cinética média das moléculas, (b) sua velocidade média, (c) o número de colisões que as moléculas fazem com as paredes do recipiente por unidade de tempo, (d) o número de colisões que elas produzem com uma área unitária de parede do recipiente por unidade de tempo, e (e) a pressão?

SOLUÇÃO

Analise Precisamos aplicar os conceitos da teoria cinético-molecular de gases a um gás comprimido sob temperatura constante.

Planeje Determinaremos a forma como cada uma das quantidades de (a)–(e) é afetada pela variação de volume à temperatura constante.

Resolva (a) Como a energia cinética média das moléculas de O_2 é determinada apenas pela temperatura, essa energia não é alterada pela compressão. (b) Uma vez que a energia cinética média das moléculas não se altera, a velocidade média permanece constante. (c) O número de colisões com as paredes por unidade de tempo aumenta, porque as moléculas se movem em um volume menor, mas com a mesma velocidade média de antes. Sob essas condições, elas vão atingir as paredes do recipiente com mais frequência. (d) O número de colisões com uma área unitária de parede por unidade de tempo aumenta, porque o número total de colisões com as paredes por unidade de tempo aumenta e a área da parede diminui. (e) Embora a força média com que as moléculas colidem com as paredes permaneça constante, a pressão aumenta, porque há mais colisões por área unitária de parede por unidade de tempo.

Confira Em um exercício conceitual como esse, não há resposta numérica para conferir. Tudo o que podemos verificar nesses casos é a nossa linha de raciocínio durante a resolução do problema. O aumento da pressão visto no item (e) está de acordo com a lei de Boyle.

Para praticar: exercício 1

Considere dois cilindros com volume igual de gás e sob a mesma temperatura, um contendo 1,0 mol de propano, C_3H_8, e o outro 2,0 mols de metano, CH_4. Qual das seguintes afirmações é verdadeira? (a) As moléculas de C_3H_8 e CH_4 têm o mesmo u_{rms}. (b) As moléculas de C_3H_8 e CH_4 têm energia cinética igual. (c) A velocidade em que as moléculas colidem com as paredes do cilindro é igual nos dois cilindros. (d) A pressão de gás é a mesma nos dois cilindros.

Para praticar: exercício 2

De que maneira a velocidade rms de moléculas de N_2 é alterada em uma amostra de gás por (a) um aumento de temperatura, (b) um aumento de volume, (c) uma mistura com uma amostra de Ar sob a mesma temperatura?

EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL

A equação do gás ideal pode ser derivada de cinco preceitos mencionados no texto que explicam a teoria cinético-molecular. No entanto, em vez de realizar a derivação, vamos considerar, em termos qualitativos, de que forma a equação do gás ideal pode ser derivada a partir desses postulados. A força total das colisões moleculares nas paredes e, consequentemente, a pressão (força por área unitária, Seção 10.2) produzida por essas colisões dependem tanto da força com que as moléculas atingem as paredes (impulso transmitido por colisão) quanto da velocidade em que as colisões ocorrem:

$$P \propto \text{impulso transmitido pela colisão} \times \text{velocidade da colisão}$$

Para uma molécula se movendo com velocidade rms, o impulso transmitido por uma colisão com uma parede depende do momento da molécula; isto é, depende do produto da massa da molécula pela velocidade: mu_{rms}. A velocidade da colisão é proporcional ao número de moléculas por unidade de volume, n/V, e à sua velocidade, que é u_{rms}, porque estamos falando apenas de moléculas que se movem com essa velocidade. Assim, temos:

$$P \propto mu_{rms} \times \frac{n}{V} \times u_{rms} \propto \frac{nm(u_{rms})^2}{V} \qquad [10.17]$$

Como a energia cinética média, $1/2m(u_{rms})^2$, é proporcional à temperatura, temos $m(u_{rms})^2 \propto T$. Fazendo essa substituição na Equação 10.17, obtemos:

$$P \propto \frac{nm(u_{rms})^2}{V} \propto \frac{nT}{V} \qquad [10.18]$$

Se introduzirmos uma constante de proporcionalidade, chamando-a de R, a constante dos gases, obteremos a equação do gás ideal:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad [10.19]$$

O matemático suíço Daniel Bernoulli (1700–1782) concebeu um modelo para gases que era, para todos os efeitos práticos, igual ao modelo descrito pela teoria cinético-molecular dos gases. Com base nesse modelo, Bernoulli derivou a lei de Boyle e a equação do gás ideal. Seu modelo foi um dos primeiros exemplos na ciência do desenvolvimento de um modelo matemático a partir de um conjunto de pressupostos, ou declarações hipotéticas. No entanto, o trabalho de Bernoulli em relação a esse assunto foi completamente ignorado, sendo redescoberto apenas 100 anos mais tarde por Clausius e outros. O cientista foi ignorado porque entrava em conflito com crenças populares e com o modelo equivocado de Isaac Newton para os gases. Esses ídolos tiveram que cair para que o caminho ficasse livre para a teoria cinético-molecular. Perceba como essa história ilustra que a ciência não é uma estrada reta que corre daqui para a "verdade". A estrada é construída por seres humanos, então ela é cheia de idas e voltas.

Exercícios relacionados: 10.75, 10.76, 10.77, 10.78

10.8 | EFUSÃO E DIFUSÃO MOLECULAR

De acordo com a teoria cinético-molecular dos gases, a energia cinética média de *qualquer* conjunto de moléculas de gás, $1/2m(u_{rms})^2$, apresenta um valor específico a uma dada temperatura. Assim, para dois gases com temperatura igual, um gás constituído por partículas de pouca massa, como o He, tem a mesma energia cinética média que um composto por partículas mais maciças, como o Xe. A massa das partículas na amostra de He é menor que na amostra de Xe. Consequentemente, as partículas de He devem ter uma velocidade rms maior que as partículas Xe. A equação que expressa esse fato quantitativamente é:

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \qquad [10.20]$$

em que $\mathcal{M}$ é a massa molar das partículas, que pode ser derivada da teoria cinético-molecular. Como $\mathcal{M}$ aparece no denominador, quanto menos maciças forem as partículas do gás, maior será a velocidade rms delas.

A **Figura 10.14** mostra a distribuição de velocidades moleculares de vários gases a 25 °C. Observe como as distribuições são deslocadas em direção a velocidades mais elevadas para os gases de massas molares inferiores.

A velocidade mais provável de uma molécula de gás também pode ser derivada:

$$u_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{\mathcal{M}}} \qquad [10.21]$$

Reflita

Qual é a razão entre a u_{rms} e a u_{mp} para uma amostra de $O_2(g)$ a 300 K? Essa razão aumenta à medida que a temperatura varia? Seria diferente se fosse outro gás?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual desses gases tem a maior massa molar? Qual tem a menor?

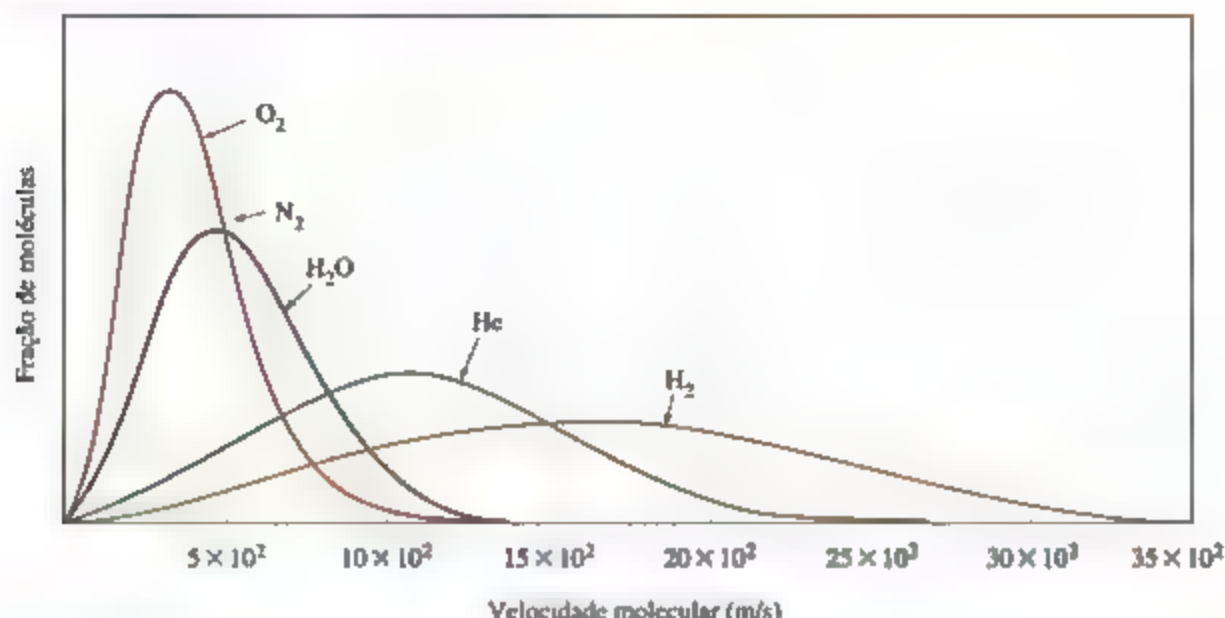



Figura 10.14 Efeito da massa molar sobre a velocidade molecular a 25 °C.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.15

Cálculo da velocidade média quadrática

Calcule a velocidade rms das moléculas em uma amostra de N_2 gasoso a 25 °C.

SOLUÇÃO

Analise Com base na identidade de um gás e na temperatura, devemos calcular a velocidade rms.

Planeje Calculamos a velocidade rms aplicando a Equação 10.20.

Resolva Devemos converter cada quantidade em nossa equação para unidades do SI. Também utilizaremos o R em J/mol-K (Tabela 10.2) para fazer com que as unidades sejam canceladas corretamente.

$$T = 25 + 273 = 298\ \text{K}$$

$$\mathcal{M} = 28{,}0\ \text{g/mol} = 28{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}$$

$$R = 8{,}314\ \text{J/mol-K} = 8{,}314\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2\text{-mol-K} \quad (1\ \text{J} = 1\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2)$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3(8{,}314\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2\text{-mol-K})(298\ \text{K})}{28{,}0 \times 10^{-3}\ \text{kg/mol}}} = 5{,}15 \times 10^2\ \text{m/s}$$

Comentário Isso corresponde a uma velocidade de 1.150 mi/h. Uma vez que o peso molecular médio de moléculas de ar é ligeiramente maior que o do N_2, a velocidade rms das moléculas de ar é um pouco menor que a do N_2.

Para praticar: exercício 1

Complete os espaços em branco na seguinte afirmação com as alternativas propostas: A velocidade rms das moléculas em uma amostra de gás H_2 a 300 K será _____ vezes maior que a velocidade rms de moléculas de O_2 a uma temperatura igual, e a razão $u_{rms}(H_2)/u_{rms}(O_2)$ _____ com o aumento de temperatura. (a) quatro; não varia, (b) quatro; aumentará, (c) dezesseis; não varia, (d) dezesseis; diminui, (e) não há informações suficientes para responder à questão.

Para praticar: exercício 2

Qual é a velocidade rms de um átomo em uma amostra de gás He a 25 °C?

A dependência que a massa tem da velocidade molecular gera duas consequências interessantes. A primeira é a **efusão**, que significa a fuga de moléculas de gás através de um pequeno orifício (**Figura 10.15**). A segunda é a **difusão**, que representa o espalhamento de uma substância por todo um espaço ou por uma segunda substância. Por exemplo, as moléculas de um perfume se difundem por todo um cômodo.

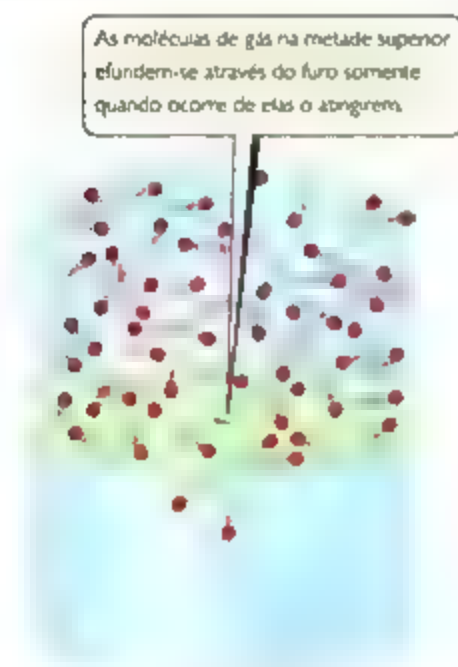



Figura 10.15 Efusão.

LEI DE EFUSÃO DE GRAHAM

Em 1846, Thomas Graham (1805–1869) descobriu que a velocidade de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar. Consideremos dois gases à mesma temperatura e pressão em dois recipientes com orifícios idênticos. Se as taxas de efusão dos dois gases são r_1 e r_2 e suas massas molares são $\mathcal{M}_1$ e $\mathcal{M}_2$, a **lei de Graham** determina que:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \qquad [10.22]$$

uma relação que indica que o gás mais leve tem a taxa de efusão mais alta.

A única maneira de uma molécula escapar do recipiente no qual está contida é "atingindo" o orifício da parede divisória, ilustrada na Figura 10.15. Quanto mais rápido as moléculas estiverem se movendo, com mais frequência elas atingirão a parede divisória e maior será a probabilidade de que uma molécula acerte o orifício e escape. Isso implica que a taxa de efusão seja diretamente proporcional à velocidade rms das moléculas. Como R e T são constantes, temos, a partir da Equação 10.22,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_{rms1}}{u_{rms2}} = \sqrt{\frac{3RT/\mathcal{M}_1}{3RT/\mathcal{M}_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \qquad [10.23]$$

Como esperado e de acordo com a lei de Graham, o hélio escapa de recipientes por meio de pequenos orifícios mais rapidamente do que outros gases de alto peso molecular (**Figura 10.16**).

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.14

Aplicação da lei de Graham

Um gás desconhecido composto por moléculas homonucleares diatômicas efunde-se a uma taxa de 0,355 vezes a taxa em que o gás O_2 efunde-se a uma temperatura igual. Calcule a massa molar do gás desconhecido e identifique-o.

SOLUÇÃO

Analise Com base na taxa de efusão de um gás desconhecido em relação à do O_2, devemos encontrar a massa molar e identificar qual é esse gás. Assim, precisamos comparar taxas relativas de efusão com massas molares relativas.

Planeje Aplicamos a Equação 10.22 para determinar a massa molar do gás desconhecido. Se considerarmos que r_x e $\mathcal{M}_x$ representam a taxa de efusão e a massa molar do gás, podemos escrever:

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{O_2}}{\mathcal{M}_x}}$$

Resolva Com base nas informações fornecidas,

$$r_x = 0{,}355 \times r_{O_2}$$

Assim,

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = 0{,}355 = \sqrt{\frac{32{,}0 \text{ g/mol}}{\mathcal{M}_x}}$$

$$\frac{32{,}0 \text{ g/mol}}{\mathcal{M}_x} = (0{,}355)^2 = 0{,}126$$

$$\mathcal{M}_x = \frac{32{,}0 \text{ g/mol}}{0{,}126} = 254 \text{ g/mol}$$

Como sabemos que o gás desconhecido é composto por moléculas diatômicas homonucleares, ele deve ser um elemento. A massa molar deve representar o dobro da massa atômica dos átomos no gás desconhecido. Conclui-se que o gás desconhecido tem massa atômica 127 g/mol e, portanto, é o I_2.

Para praticar: exercício 1

Em um sistema para gases separados, um tanque que contém uma mistura de hidrogênio e dióxido de carbono está conectado a um tanque bem maior, no qual a pressão é mantida bem baixa. Os dois tanques estão separados por uma membrana porosa, por meio da qual as moléculas devem efundir. Se a pressão parcial inicial de cada gás é igual a 5,00 atm, qual será a fração molar de hidrogênio no tanque depois que a pressão parcial de dióxido de carbono cair para 4,50 atm? (a) 52,1%, (b) 37,2%, (c) 32,1%, (d) 4,68%, (e) 27,4%.

Para praticar: exercício 2

Calcule a razão entre as taxas de efusão dos gases N_2 e O_2.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como a pressão e a temperatura são constantes, e o volume varia nesta figura, que outra quantidade na equação do gás ideal também irá se alterar?

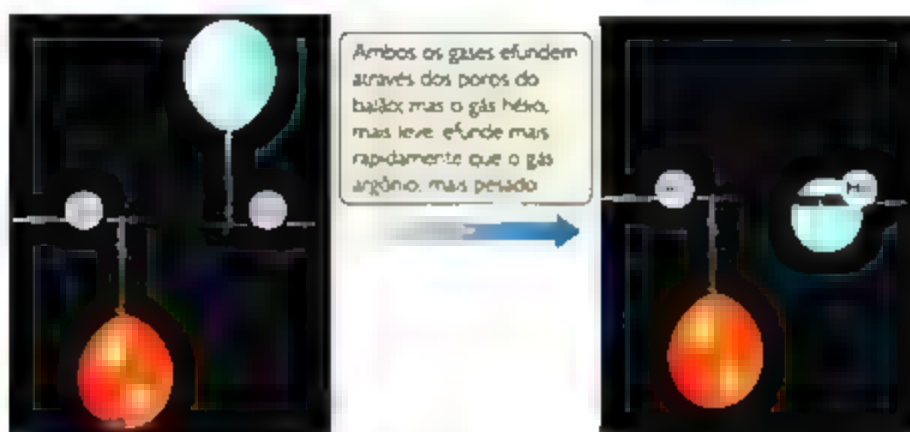



Figura 10.16 Ilustração da lei de efusão de Graham.

DIFUSÃO E CAMINHO LIVRE MÉDIO

Embora a difusão, assim como a efusão, seja mais rápida para moléculas de menor massa que nas de maior massa, colisões moleculares fazem com que a difusão seja mais complicada que a efusão.

A lei de Graham, Equação 10.22, aproxima a relação entre as taxas de difusão de dois gases sob condições idênticas. Podemos ver no eixo horizontal da Figura 10.14 que as velocidades das moléculas são bastante elevadas. Por exemplo, a velocidade rms de moléculas de gás N_2 à temperatura ambiente é 515 m/s. Apesar dessa alta velocidade, se alguém abre um frasco de perfume na extremidade de um cômodo, depois de decorrido algum tempo — talvez alguns minutos — o cheiro do perfume é detectado na outra extremidade do cômodo. Isso indica que a taxa de difusão de gases por um volume de espaço é muito mais lenta que as velocidades moleculares.* Essa diferença se deve às colisões moleculares, que ocorrem com frequência com gases sob pressão atmosférica — cerca de 10^{10} vezes por segundo para cada molécula. As colisões ocorrem porque as moléculas de gases reais têm volumes finitos.

Em razão das colisões moleculares, a direção do movimento de uma molécula de gás está em constante mudança. Por isso, a difusão de uma molécula de um ponto a outro consiste em muitos segmentos retos e curtos, resultantes das colisões que a lançam em direções aleatórias (**Figura 10.18**).

A distância média percorrida por uma molécula entre as colisões, chamada de **caminho livre médio** da molécula, varia de acordo com a pressão, como a seguinte analogia ilustra. Imagine-se caminhando por um *shopping center*. Quando o *shopping* está lotado (alta pressão), a distância média que você pode percorrer sem esbarrar em alguém é curta (caminho livre médio curto). Em contrapartida, quando o *shopping* está vazio (baixa pressão), você pode caminhar por uma longa distância antes de esbarrar em alguém (caminho

* A taxa com a qual o perfume se desloca pelo cômodo também depende da existência ou não de gradientes de temperatura do ar e do movimento das pessoas. No entanto, mesmo com o auxílio desses fatores, leva muito mais tempo para que as moléculas percorram o cômodo do que se poderia se esperar, analisando sua velocidade rms.

SEPARAÇÕES DE GASES

O fato de que as moléculas mais leves se movem com velocidades médias mais elevadas que as mais pesadas tem muitas aplicações interessantes. Por exemplo, o desenvolvimento da bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial exigiu que cientistas separassem o isótopo de urânio, de abundância relativa baixa ^{235}U (0,7%), do muito mais abundante ^{238}U (99,3%). Essa separação foi realizada mediante a conversão do urânio em um composto volátil, o UF_6, que passou, então, por uma barreira porosa (**Figura 10.17**). Por causa dos diâmetros dos poros, esse processo não é uma efusão simples. No entanto, a maneira como a velocidade de passagem através dos poros depende da massa molar é essencialmente a mesma que na efusão. A ligeira diferença de massa molar entre $^{235}UF_6$ e $^{238}UF_6$ faz com que as moléculas se movam com velocidades ligeiramente diferentes:

$$\frac{r_{235}}{r_{238}} = \sqrt{\frac{352{,}04}{349{,}03}} = 1{,}0043$$

Assim, o gás que, em um primeiro momento, aparece no lado oposto da barreira é ligeiramente enriquecido em ^{235}U. O processo é repetido milhares de vezes, levando a uma separação quase completa dos dois isótopos. Por causa do grande número de etapas necessárias para separar adequadamente os isótopos, instalações de difusão gasosa são estruturas de grande escala. A maior fábrica de difusão nos Estados Unidos está localizada fora da cidade de Paducah, Kentucky, com cerca de 400 milhas de tubulação e com prédios que ocupam mais de 75 acres onde a separação ocorre.

Um método cada vez mais popular de separação de isótopos de urânio é uma técnica que utiliza centrífugas. Nesse procedimento, rotores cilíndricos que contêm vapor de UF_6 giram em alta velocidade dentro de um invólucro evacuado. Moléculas de $^{238}UF_6$ aproximam-se das paredes girando, enquanto moléculas de $^{235}UF_6$ permanecem no meio dos cilindros. Um fluxo de gás move o $^{235}UF_6$ do centro de uma centrífuga para outra. As fábricas que utilizam centrífugas consomem menos energia do que aquelas que usam efusão e podem ser construídas de maneira mais compacta e modular. Essas fábricas aparecem com frequência nos noticiários atuais, já que países como o Irã e a Coreia do Norte enriquecem o isótopo ^{235}U do urânio tanto para ser usado na energia nuclear quanto no armamento nuclear.

Exercícios relacionados: 10.87, 10.88

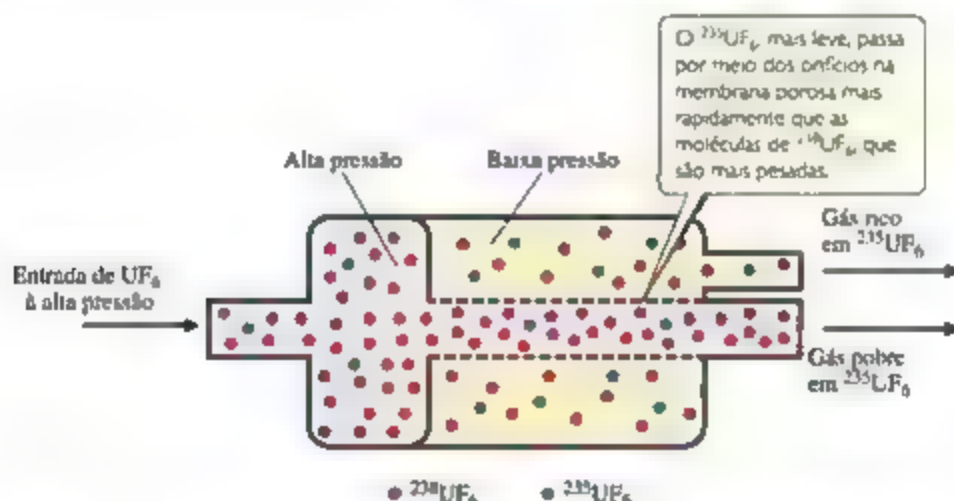



Figura 10.17 Enriquecimento de urânio por difusão gasosa. O $^{235}UF_6$, mais leve, efunde-se por uma barreira porosa a uma velocidade ligeiramente mais elevada que o $^{238}UF_6$. A diferença de pressão através da membrana impulsiona a efusão. O enriquecimento mostrado aqui em uma única etapa foi exagerado com fins didáticos.

livre médio longo). O caminho livre médio para moléculas de ar ao nível do mar é cerca de 60 nm. A cerca de 100 km de altitude, onde a densidade do ar é muito mais baixa, o caminho livre médio é aproximadamente 10 cm, mais de 1 milhão de vezes mais longo que na superfície da Terra.

Reflita

Essas mudanças aumentam, diminuem ou não têm efeito sobre o caminho livre médio das moléculas de gás em uma amostra?

(a) a pressão aumenta.

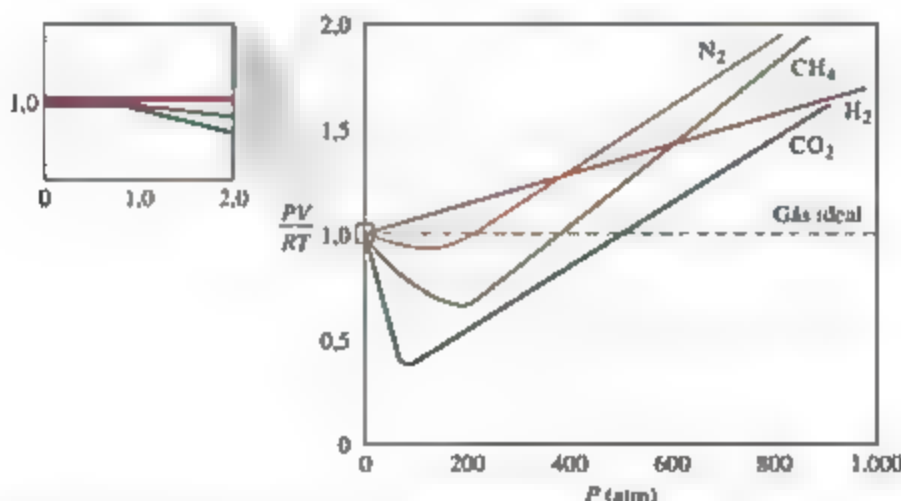
(b) a temperatura aumenta.

Figura 10.18 Difusão de uma molécula de gás. Para que fique mais fácil de visualizar, não foram mostradas outras moléculas no recipiente.

10.9 | GASES REAIS: DESVIOS DO COMPORTAMENTO IDEAL

A dimensão com que um gás real se desvia do comportamento ideal pode ser vista com o rearranjo da equação do gás ideal para encontrar o valor de *n*:

$$\frac{PV}{RT} = n \qquad [10.24]$$

Essa forma da equação mostra que, para 1 mol de gás ideal, a quantidade *PV/RT* é igual a 1 sob qualquer pressão. Na **Figura 10.19**, o *PV/RT* é representado graficamente como uma função de *P* para 1 mol de vários gases reais. A pressões elevadas (em geral, superiores a 10 atm), o desvio do comportamento ideal (*PV/RT* = 1) é grande e diferente para cada gás. *Gases reais, em outras palavras, não se comportam da maneira ideal sob altas pressões.* No entanto, sob pressões mais baixas (geralmente abaixo de 10 atm), o desvio do comportamento ideal é pequeno e podemos aplicar a equação do gás ideal sem cometer erros graves.

O desvio do comportamento ideal também depende da temperatura. À medida que a temperatura aumenta, o comportamento de um gás real aproxima-se do comportamento de um gás ideal (**Figura 10.20**). Em geral, *o desvio do comportamento ideal aumenta à medida que a temperatura diminui*, tornando-se significativo próximo da temperatura a que os gases se liquefazem.

Reflita

Sob que condições você espera que o gás hélio se desvie mais do comportamento ideal? (a) 100 K e 1 atm, (b) 100 K e 5 atm, (c) 300 K e 2 atm.

Os pressupostos básicos da teoria cinético-molecular dos gases mostram por que os gases reais se desviam do comportamento ideal. Considera-se que as moléculas de um gás ideal não ocupam espaço e não exercem atração umas pelas outras. *Moléculas reais, no entanto, têm volumes finitos e se atraem mutuamente.* Como ilustra a **Figura 10.21**, o espaço livre no qual moléculas reais podem se mover é menor que o volume do recipiente. Sob baixa pressão, o volume combinado das moléculas de gás é insignificante em relação ao volume do recipiente. Assim, o volume livre disponível para as moléculas é, essencialmente, o volume do recipiente. Sob pressões elevadas, o volume combinado das moléculas de gás não é desprezível em relação ao volume do recipiente. Então, o volume livre disponível para as moléculas é menor do que o volume do recipiente. Portanto, sob pressões elevadas, os volumes de gás tendem a ser ligeiramente maiores do que aqueles previstos na equação do gás ideal

Figura 10.19 Efeito da pressão sobre o comportamento de vários gases reais. Dados para 1 mol de gás em todos os casos. Os dados para o N_2, o CH_4 e o H_2 são a 300 K; para o CO_2, os dados são a 313 K porque, sob alta pressão, o CO_2 se liquefaz a 300 K.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Verdadeiro ou falso: o gás nitrogênio se comporta mais como um gás ideal quando a temperatura aumenta.

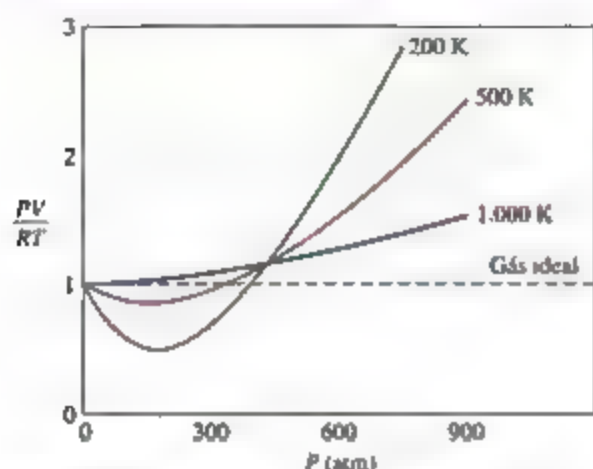



Figura 10.20 Efeito da temperatura e da pressão sobre o comportamento do gás nitrogênio.

Outra razão para ocorrer o comportamento não ideal sob alta pressão é que as forças de atração entre as moléculas entram em jogo nas distâncias intermoleculares mais curtas observadas quando as moléculas estão muito juntas sob altas pressões. Por causa dessas forças de atração, a colisão de uma dada molécula contra a parede do recipiente é reduzida. Se pudéssemos parar o movimento de um gás, como ilustrado na **Figura 10.22**, veríamos que uma molécula prestes a colidir com a parede experimenta as forças atrativas de moléculas vizinhas. Essas atrações diminuem a força com que a molécula atinge a parede. Como resultado, a pressão do gás é menor do que a de um gás ideal. Esse efeito diminui o valor de PV/RT abaixo de seu valor ideal, como pode ser visto nas pressões mais baixas das figuras 10.19 e 10.20. No entanto, quando a pressão é suficientemente alta, os efeitos do volume dominam e o valor do PV/RT aumenta acima do valor ideal.

A temperatura determina quão eficientes as forças de atração entre as moléculas de gás são em provocar desvios do comportamento ideal sob baixas pressões. A Figura 10.20 mostra que, sob pressões inferiores a aproximadamente 400 atm, o resfriamento aumenta a dimensão com que um gás se desvia do comportamento ideal. À medida que o gás se resfria, a energia cinética média das moléculas diminui. Essa queda na energia cinética indica que as moléculas não têm a energia necessária para superar a atração intermolecular, e é mais provável que as moléculas se juntem umas às outras do que afastem umas às outras.

À medida que a temperatura de um gás aumenta — por exemplo, de 200 para 1.000 K, ilustrado na Figura 10.20 — o desvio negativo do PV/RT do valor ideal de 1 desaparece. Como observado anteriormente, os desvios observados em altas temperaturas resultam, principalmente, dos efeitos dos volumes finitos das moléculas.

Reflita

Explique o desvio negativo do comportamento ideal dos gases no N_2 inferiores a 300 atm da figura 10.20.

Figura 10.21 Os gases têm um comportamento mais próximo do ideal sob baixa pressão do que sob alta pressão.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

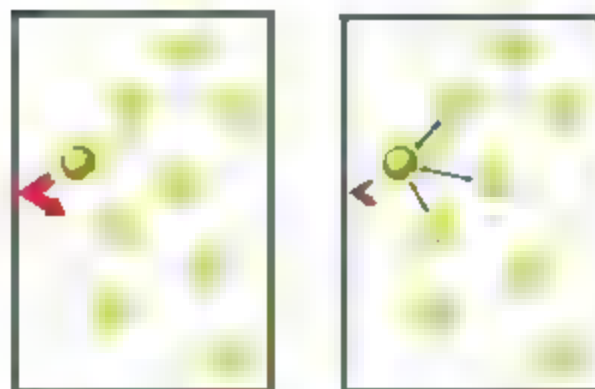
De que maneira a pressão de um gás seria alterada se, de repente, as forças intermoleculares fossem repulsivas em vez de atrativas?

Gás ideal Gás real

Figura 10.22 Em qualquer gás real as forças atrativas intermoleculares reduzem a pressão para valores mais baixos que em um gás ideal.

EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Engenheiros e cientistas que trabalham com gases sob altas pressões frequentemente não podem utilizar a equação do gás ideal, porque os desvios do comportamento ideal são muito grandes. Uma equação útil desenvolvida para prever o comportamento dos gases reais foi proposta pelo cientista holandês Johannes van der Waals (1837–1923).

Como vimos, um gás real tem pressão mais baixa em razão das forças intermoleculares, e volume maior, por causa do volume finito das moléculas em relação a um gás ideal. Van der Waals reconheceu que seria possível manter a forma da equação do gás ideal, $PV = nRT$, se fossem feitas correções com relação à pressão e ao volume. Ele introduziu duas constantes nessas correções: a, uma medida de quão fortemente as moléculas de gás se atraem mutuamente, e b, uma medida do volume finito ocupado pelas moléculas. Sua descrição do comportamento do gás é conhecida como **equação de van der Waals**:

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad [10.25]$$

O termo n^2a/V^2 explica as forças de atração. A equação ajusta a pressão para cima, adicionando n^2a/V^2, porque as forças de atração entre as moléculas tendem a reduzir a pressão (Figura 10.22). O termo adicionado tem a forma n^2a/V^2 porque as forças de atração entre pares de moléculas aumentam de acordo com o quadrado do número de moléculas por unidade de volume, $(n/V)^2$.

O termo nb representa o volume pequeno, mas finito, ocupado por moléculas de gás (figura 10.21). A equação de van der Waals subtrai o nb para ajustar o volume para baixo, com o objetivo de obter o volume que estaria disponível para as moléculas no caso ideal. As constantes a e b, chamadas de *constantes de van der Waals*, são quantidades positivas determinadas experimentalmente que diferem de um gás para o outro. Observe, na **Tabela 10.3**, que a e b geralmente aumentam com o aumento da massa molecular. Maiores, as moléculas mais maciças têm volumes maiores e tendem a ter forças intermoleculares de atração maiores.

Tabela 10.3 Constantes de van der Waals para moléculas de gás.

Substância	a(L^2-atm/mol^2)	b(L/mol)
He	0,0341	0,02370
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0510
H_2	0,244	0,0266
N_2	1,39	0,0391
O_2	1,36	0,0318
F_2	1,06	0,0290
Cl_2	6,49	0,0562
H_2O	5,46	0,0305
NH_3	4,17	0,0371
CH_4	2,25	0,0428
CO_2	3,59	0,0427
CCl_4	20,4	0,1383

EXERCÍCIO RESOLVIDO 10.16

Aplicação da equação de van der Waals

Se 10,00 mols de um gás ideal fossem confinados em 22,41 L a 0,0 °C, haveria uma pressão de 10,00 atm. Utilize a equação de van der Waals e a Tabela 10.3 para estimar a pressão exercida por 1,000 mol de Cl2(g) em 22,41 L a 0,0 °C.

SOLUÇÃO

Analise Precisamos determinar a pressão. Como vamos usar a equação de van der Waals, devemos identificar os valores apropriados para as constantes da equação.

Planeje Reorganize a Equação 10.25 para isolar *P*.

Resolva Substituindo n = 10,00 mols, R = 0,08206 L-atm/mol-K, T = 273,2 K, V = 22,41 L, a = 6,49 L^2-atm/mol^2, e b = 0,0562 L/mol:

$$P = \frac{(10{,}00\ \text{mols})(0{,}08206\ \text{L-atm/mol-K})(273{,}2\ \text{K})}{22{,}41\ \text{L} - (10{,}00\ \text{mols})(0{,}0562\ \text{L/mol})} - \frac{(10{,}00\ \text{mols})^2(6{,}49\ \text{L}^2\text{-atm/mol}^2)}{(22{,}41\ \text{L})^2}$$

$$= 10{,}26\ \text{atm} - 1{,}29\ \text{atm} = 8{,}97\ \text{atm}$$

Comentário Observe que o termo 10,26 atm é a pressão corrigida para o volume molecular. Esse valor é superior ao valor ideal, 10,00 atm, porque o volume em que as moléculas estão livres para se mover é menor que o volume do recipiente, 22,41 L. Assim, as moléculas colidem mais frequentemente com as paredes do recipiente e a pressão é maior do que a de um gás real. O termo 1,29 atm faz uma correção na direção oposta para forças intermoleculares. A correção das forças intermoleculares é a maior das duas e, assim, a pressão de 8,97 atm é menor do que seria observado em um gás ideal.

Para praticar: exercício 1

Calcule a pressão de uma amostra de 2,975 mols de N_2 em um frasco de 0,7500 L a 300,0 °C aplicando a equação de van der Waals e, então, repita o cálculo usando a equação do gás ideal. Dentro dos limites dos algarismos significativos justificados por esses parâmetros, a equação do gás ideal vai superestimar ou subestimar a pressão, e em quanto? **(a)** Subestimar em 17,92 atm, **(b)** Superestimar em 21,87 atm, **(c)** Subestimar em 0,06 atm, **(d)** Superestimar em 0,06 atm.

Para praticar: exercício 2

Uma amostra de 1,000 mol de $CO_2(g)$ é confinada em um recipiente de 3,000 L a 0,000 °C. Calcule a pressão do gás usando **(a)** a equação do gás ideal, e **(b)** a equação de van der Waals.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O cianogênio, um gás altamente tóxico, tem sua massa composta por 46,2% de C e 53,8% de N. A 25 °C e 751 torr, 1,05 g de cianogênio ocupa 0,500 L. **(a)** Qual é a fórmula molecular do cianogênio? Determine **(b)** sua estrutura molecular e **(c)** sua polaridade.

SOLUÇÃO

Analise Precisamos determinar a fórmula molecular de um gás com base em dados de análise elementar e informações sobre suas propriedades. Depois, devemos determinar a estrutura da molécula e, a partir dela, sua polaridade.

(a) Planeje Podemos usar a composição porcentual do composto para calcular sua fórmula empírica. (Seção 3.5) Em seguida, é possível determinar a fórmula molecular comparando a massa da fórmula empírica com a massa molar. (Seção 3.5)

Resolva Para determinar a fórmula empírica, consideramos uma amostra de 100 g e calculamos a quantidade de matéria de cada elemento na amostra:

$$\text{Mols de C} = (46{,}2\ \text{g de C})\left(\frac{1\ \text{mol de C}}{12{,}01\ \text{g de C}}\right) = 3{,}85\ \text{mols de C}$$

$$\text{Mols de N} = (53{,}8\ \text{g de N})\left(\frac{1\ \text{mol de N}}{14{,}01\ \text{g de N}}\right) = 3{,}84\ \text{mols de N}$$

Como a proporção entre os mols dos dois elementos é essencialmente 1:1, a fórmula empírica é CN. Para determinar a massa molar, empregamos a Equação 10.11.

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} = \frac{(1{,}05\ \text{g}/0{,}500\ \text{L})(0{,}08206\ \text{L-atm/mol-K})(298\ \text{K})}{(751/760)\ \text{atm}} = 52{,}0\ \text{g/mol}$$

A massa molar associada à fórmula empírica CN é 12,0 + 14,0 = 26,0 g/mol. Dividindo a massa molar pela massa molar de sua fórmula empírica, obtemos (52,0 g/mol)/(26,0 g/mol) = 2,00. Assim, a molécula tem o dobro de átomos de cada elemento que a fórmula empírica, resultando na fórmula molecular C_2N_2.

(b) Planeje Para determinar a estrutura molecular, devemos determinar a estrutura de Lewis. (Seção 8.5) Podemos, então, usar o modelo VSEPR para prever a estrutura. (Seção 9.2)

Resolva A molécula tem 2(4) + 2(5) = 18 elétrons na camada de valência. Por tentativa e erro, tentamos chegar a uma estrutura de Lewis com 18 elétrons de valência em que cada átomo tem um octeto e as cargas formais são as mais baixas possíveis. A estrutura:

$:N \equiv C - C \equiv N:$

atende a esses critérios. (Essa estrutura tem carga formal nula em cada átomo.)

A estrutura de Lewis mostra que cada átomo tem dois domínios eletrônicos. (Cada nitrogênio tem um par de elétrons não ligantes e uma ligação tripla, enquanto cada carbono tem uma ligação tripla e uma ligação simples.) Assim, a geometria do domínio eletrônico em torno de cada átomo de domínio é linear, fazendo com que a molécula seja linear.

(c) **Planeje** Para determinar a polaridade da molécula, devemos examinar a polaridade das ligações simples e a geometria global da molécula.

Resolva Como a molécula é linear, esperamos que os dois dipolos criados pela polaridade da ligação carbono–nitrogênio se cancelem, deixando a molécula sem momento de dipolo.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

CARACTERÍSTICAS DOS GASES (SEÇÃO 10.1) Substâncias que são gases à temperatura ambiente tendem a ser substâncias moleculares com massas molares baixas. O ar, uma mistura composta principalmente por N_2 e O_2, é o gás mais comum com que nos deparamos. Alguns líquidos e sólidos também podem existir no estado gasoso e, nesse caso, são conhecidos como **vapores**. Gases são compressíveis, e se misturam em todas as proporções, porque as moléculas que os compõem estão distantes umas das outras.

PRESSÃO (SEÇÃO 10.2) Para descrever o estado ou a condição de um gás, quatro variáveis devem ser especificadas: pressão (P), volume (V), temperatura (T), e quantidade (n). O volume é geralmente medido em litros, a temperatura, em kelvin, e a quantidade de gás, em mols. A **pressão** é a força por unidade de área, e é expressa em unidades do SI como **pascals**, Pa (1 Pa = 1 N/m^2). A unidade relacionada, o **bar**, é igual a 10^5 Pa. Na química, a **pressão atmosférica padrão** é utilizada para definir a **atmosfera** (atm) e o **torr** (também chamado de milímetro de mercúrio). Uma atmosfera de pressão é igual a 101,325 kPa, ou 760 torr. Um barômetro é frequentemente utilizado para medir a pressão atmosférica. Já um manômetro pode ser utilizado para medir a pressão dos gases confinados.

LEIS DOS GASES (SEÇÃO 10.3) Estudos revelaram várias leis simples dos gases: para uma quantidade constante de gás em temperatura constante, o volume do gás é inversamente proporcional à pressão (**lei de Boyle**). Para uma quantidade determinada de gás a uma pressão constante, o volume é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta (**lei de Charles**). Volumes iguais de gases a temperatura e pressão iguais contêm o mesmo número de moléculas (**hipótese de Avogadro**). Para um gás a temperatura e pressão constantes, o volume do gás é diretamente proporcional à quantidade de matéria (em mols) do gás (**lei de Avogadro**). Cada uma dessas leis dos gases é um caso especial da equação do gás ideal.

EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL (SEÇÕES 10.4 E 10.5) A **equação do gás ideal**, $PV = nRT$, é a equação do estado de um **gás ideal**. O termo R nessa equação representa a **constante dos gases**. Podemos usar a equação do gás ideal para calcular as mudanças de uma variável quando uma ou mais das outras são alteradas. A maioria dos gases sob pressões inferiores a 10 atm e temperaturas próximas de 273 K e acima obedece à equação do gás ideal razoavelmente bem. As condições de 273 K (0 °C) e 1 atm são conhecidas como **condições padrão de temperatura e pressão (CPTP)**. Em todas as aplicações da equação do gás ideal, devemos nos lembrar de converter as temperaturas na escala da temperatura absoluta (escala kelvin).

Com base na equação do gás ideal, podemos relacionar a densidade de um gás à sua massa molar: $\mathcal{M} = dRT/P$. Também podemos usar a equação do gás ideal para resolver problemas que envolvem gases, como reagentes ou produtos em reações químicas.

MISTURAS DE GASES E PRESSÕES PARCIAIS (SEÇÃO 10.6) Nas misturas de gases, a pressão total representa a soma das **pressões parciais** que cada gás exerceria se estivesse sozinho sob as mesmas condições (**lei de Dalton das pressões parciais**). A pressão parcial de um componente de uma mistura é igual a sua fração molar, multiplicada pela pressão total: $P_1 = X_1P_t$. A **fração molar** X é a razão entre os mols de um componente de uma mistura e os mols totais de todos os componentes.

TEORIA CINÉTICO-MOLECULAR DOS GASES (SEÇÃO 10.7) A **teoria cinético-molecular dos gases** explica as propriedades de um gás ideal com um conjunto de preceitos sobre a natureza dos gases. Resumidamente, esses preceitos são os seguintes: as moléculas estão em movimento caótico contínuo; o volume das moléculas de gás é insignificante em comparação ao volume do recipiente no qual elas estão contidas; as moléculas de gás não se atraem nem se repelem; a energia cinética média das moléculas de gás é proporcional à temperatura absoluta e não se altera caso a temperatura permaneça constante.

As moléculas individuais de um gás não têm a mesma energia cinética em um dado instante. As velocidades variam bastante, e a distribuição se alterna de acordo com a massa molar do gás e com a temperatura. A **velocidade média quadrática (rms)**, u_{rms}, varia proporcionalmente com a raiz quadrada da temperatura absoluta e inversamente com a raiz quadrada da massa molar: $u_{rms} = \sqrt{3RT/\mathcal{M}}$. A velocidade mais provável de uma molécula de gás é dada por $u_{mp} = \sqrt{2RT/\mathcal{M}}$.

EFUSÃO E DIFUSÃO MOLECULAR (SEÇÃO 10.8) De acordo com a teoria cinético-molecular, a velocidade em que o gás é submetido a uma **efusão** (escapa por meio de um orifício minúsculo) é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar (**lei de Graham**). A **difusão** de um gás por um espaço ocupado por outro gás é um fenômeno relacionado

com as velocidades em que as moléculas se movem. Como as moléculas em movimento colidem frequentemente umas com as outras, o **caminho livre médio** — a distância média percorrida entre colisões — é curto. As colisões entre as moléculas limitam a velocidade em que uma molécula de gás pode se difundir.

GASES REAIS: DESVIOS DO COMPORTAMENTO IDEAL (SEÇÃO 10.9) Desvios do comportamento ideal aumentam em magnitude, de acordo com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura. Gases reais se desviam do comportamento ideal porque (1) as moléculas têm volumes finitos e (2) as moléculas são atraídas umas pelas outras. Esses dois efeitos fazem com que os volumes dos gases reais sejam maiores e que as pressões sejam menores do que as de um gás ideal. A **equação de van der Waals** é uma equação de estado dos gases que modifica a equação do gás ideal para explicar o volume molecular intrínseco e as forças intermoleculares.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Converter as unidades de pressão em torr e atmosferas (Seção 10.2).
- Calcular *P*, *V*, *n* ou *T* com base na equação do gás ideal (Seção 10.4).
- Explicar como as leis dos gases se relacionam com a equação do gás ideal e aplicar as leis dos gases nos cálculos (seções 10.3 e 10.4).
- Calcular a densidade ou o peso molecular de um gás (Seção 10.5).
- Calcular o volume de gás consumido ou formado em uma reação química (Seção 10.5).
- Calcular a pressão total da mistura de gases a partir das suas pressões parciais ou outras informações que tornem possível calcular as pressões parciais (Seção 10.6).
- Descrever a teoria cinético-molecular dos gases e de que maneira isso explica a pressão e a temperatura de um gás, as leis dos gases e as velocidades de efusão e difusão (seções 10.7 e 10.8).
- Explicar por que as atrações intermoleculares e os volumes moleculares fazem com que os gases reais se desviem do comportamento ideal sob alta pressão ou baixa temperatura (Seção 10.9).

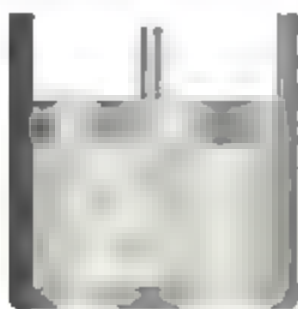
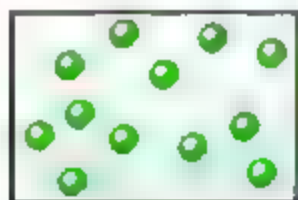
EQUAÇÕES-CHAVE

Equação		Descrição
$PV = nRT$	[10.5]	Equação do gás ideal
$\dfrac{P_1V_1}{T_1} = \dfrac{P_2V_2}{T_2}$	[10.8]	A lei combinada dos gases, que mostra como *P*, *V* e *T* estão relacionados para uma constante *n*
$d = \dfrac{P\mathcal{M}}{RT}$	[10.10]	Cálculo da densidade ou da massa molar de um gás
$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$	[10.12]	Relaciona a pressão total de uma mistura de gases aos seus componentes (lei de Dalton das pressões parciais)
$P_1 = \left(\dfrac{n_1}{n_t}\right)P_t = X_1P_t$	[10.16]	Relaciona pressão parcial à fração molar
$u_{rms} = \sqrt{\dfrac{3RT}{\mathcal{M}}}$	[10.20]	Definição da velocidade média quadrática de moléculas de gás
$\dfrac{r_1}{r_2} = \sqrt{\dfrac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}}$	[10.22]	Relaciona as velocidades relativas de efusão de dois gases com suas massa molares
$\left(P + \dfrac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	[10.25]	Equação de van der Waals

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

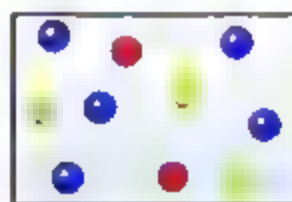
VISUALIZANDO CONCEITOS

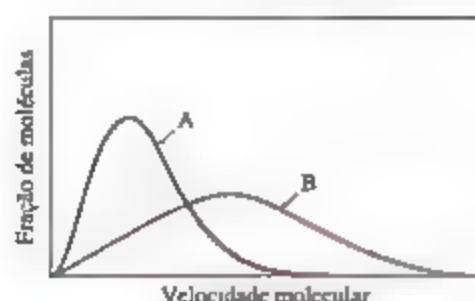
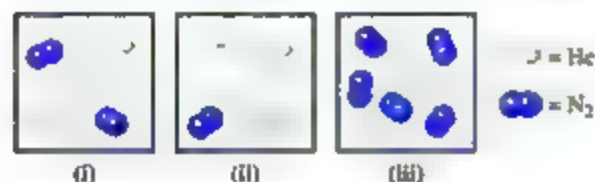
10.1 Marte tem pressão atmosférica média de 0,007 atm. Seria mais fácil ou mais difícil beber com um canudo em Marte do que na Terra? Explique. [Seção 10.2]

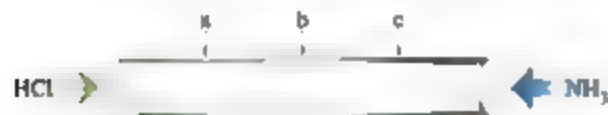
10.2 Você tem uma amostra de gás em um recipiente com um êmbolo móvel, como o que está na ilustração a seguir. (a) Refaça a ilustração do recipiente para mostrar como ele ficaria se a temperatura do gás aumentasse de 300 para 500 K, enquanto a pressão se mantivesse constante. (b) Refaça a ilustração do recipiente para mostrar como ele ficaria se a pressão externa sobre o êmbolo aumentasse de 1,0 para 2,0 atm, enquanto a temperatura se mantivesse constante. (c) Refaça a ilustração do recipiente para mostrar como ele ficaria se a temperatura do gás diminuísse de 300 para 200 K, enquanto a pressão se mantivesse constante (considere que o gás não se liquefaz). [Seção 10.3]

10.3 Considere a amostra de gás ilustrada a seguir. Como a ilustração ficaria se o volume e a temperatura permanecessem constantes, enquanto fosse removido gás suficiente para diminuir a pressão em um fator de 2? [Seção 10.3]

10.4 Imagine que a reação de 2 $CO(g)$ + $O_2(g)$ $\longrightarrow$ 2 $CO_2(g)$ ocorre em um recipiente com um êmbolo que se move para manter uma pressão constante quando a reação ocorre a uma temperatura constante. Qual das seguintes afirmações descreve como o volume do recipiente é alterado por causa da reação. (a) o volume aumenta em 50%, (b) o volume aumenta em 33%, (c) o volume permanece constante, (d) o volume diminui em 33%, (e) o volume diminui em 50%. [Seções 10.3 e 10.4]

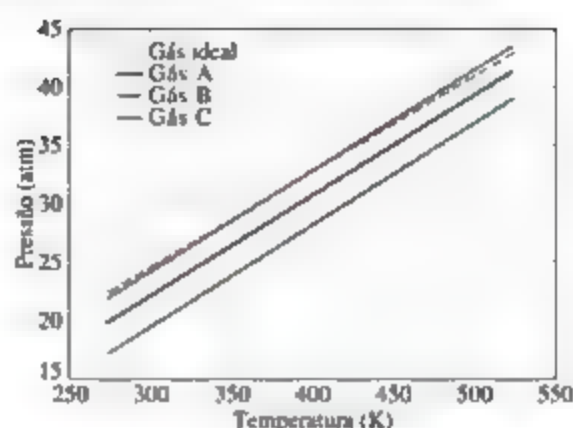
10.5 Suponha que você tem uma quantidade fixa de um gás ideal a um volume constante. Se a pressão do gás é dobrada enquanto o volume é mantido constante, o que acontece com a sua temperatura? [Seção 10.4]

10.6 O equipamento mostrado a seguir tem dois recipientes cheios com gás e um recipiente vazio, sendo que todos estão ligados a um tubo oco horizontal. Quando as válvulas são abertas e os gases se misturam a uma temperatura constante, como fica a distribuição de átomos em cada recipiente? Considere que os recipientes são de igual volume e ignore o volume do tubo de conexão. Qual gás tem a maior pressão parcial depois que as válvulas são abertas? [Seção 10.6]

10.7 O desenho a seguir representa uma mistura de três gases diferentes. (a) Disponha os três gases em ordem crescente de pressão parcial. (b) Se a pressão total da mistura é de 1,40 atm, calcule a pressão parcial de cada gás. [Seção 10.6]

10.8 Em um único gráfico, faça um esboço qualitativo da distribuição de velocidades moleculares para (a) $Kr(g)$ a –50 °C, (b) $Kr(g)$ a 0 °C, (c) $Ar(g)$ a 0 °C. [Seção 10.7]

10.9 Considere o seguinte gráfico. (a) Se as curvas A e B se referem a dois gases diferentes, He e O_2, em uma mesma temperatura, qual curva corresponde ao He? (b) Se A e B se referem ao mesmo gás em duas temperaturas diferentes, qual representa o que tem a temperatura mais elevada? (c) Para cada curva, qual velocidade é mais alta: a velocidade mais provável, a velocidade média quadrática, ou a velocidade média? [Seção 10.7]

10.10 Considere as seguintes amostras de gases:

Se as três amostras estão em uma mesma temperatura, ordene-as em relação à (a) pressão total, (b) pressão parcial de hélio, (c) densidade, (d) energia cinética média das partículas. [Seções 10.6 e 10.7]

10.11 Um tubo fino de vidro de 1 m de comprimento é preenchido com gás Ar a 1 atm, e as extremidades são vedadas com tampões de algodão:

HCl gasoso é introduzido em uma extremidade do tubo e, simultaneamente, NH_3 gasoso é introduzido na outra extremidade. Quando os dois gases se difundem por meio dos tampões de algodão para o tubo e se encontram, um anel branco aparece por causa da formação de $NH_4Cl(s)$. Em que lugar — *a*, *b* ou *c* — você acha que o anel será formado? [Seção 10.8]

10.12 O gráfico a seguir mostra a variação de pressão que ocorre à medida que a temperatura aumenta para uma amostra de 1 mol de um gás confinado em um recipiente de 1 L. Os quatro gráficos correspondem a um gás ideal e três gases reais: CO_2, N_2 e Cl_2. (a) À temperatura ambiente, os três gases reais têm pressão menor que o gás ideal. Qual constante de van de Waals, *a* ou *b*, representa a influência que as forças intermoleculares têm na redução da pressão de um gás real? (b) Use as constantes de van der Waals da Tabela 10.3 para classificar as linhas do gráfico (A, B e C) com os respectivos gases (CO_2, N_2 e Cl_2). [Seção 10.9]

CARACTERÍSTICAS DOS GASES, PRESSÃO (SEÇÕES 10.1 E 10.2)

10.13 Como um gás se compara a um líquido em cada uma das seguintes propriedades: (a) densidade, (b) compressibilidade, (c) capacidade de se misturar a outras substâncias que estão na mesma fase para formar uma mistura homogênea, (d) capacidade de ajustar sua forma com a do recipiente?

10.14 (a) Um líquido e um gás são transferidos para recipientes maiores. De que maneira o comportamento deles se difere depois que estão em recipientes maiores? Explique a diferença em termos moleculares. (b) Embora a água líquida e o tetracloreto de carbono, $CCl_4(l)$, não se misturem, seus vapores formam uma mistura homogênea. Explique. (c) As densidades dos gases são geralmente expressas em gramas por litro, enquanto as densidades dos líquidos são expressas em gramas por mililitro. Explique a base molecular para essa diferença.

10.15 Suponha que uma mulher que tem 130 lb de massa e esteja usando sapatos de salto alto momentaneamente coloque todo o seu peso sobre o calcanhar de um dos pés. Se a área do calcanhar for 0,50 pol^2, calcule a pressão exercida sobre a superfície subjacente em (a) quilopascals, (b) atmosferas e (c) libras por polegada quadrada.

10.16 Um conjunto de estantes está sobre uma superfície dura sobre quatro pernas, tendo cada um uma dimensão em corte transversal de 3,0 por 4,1 cm em contato com o chão. A massa total das prateleiras mais os livros empilhados em cima delas é 262 kg. Calcule a pressão em pascals exercida pelos pés da prateleira na superfície.

10.17 (a) Quantos metros deve ter uma coluna de água para exercer uma pressão igual à de uma coluna de 760 mm de mercúrio? A densidade da água é 1,0 g/mL, enquanto a do mercúrio é 13,6 g/

mL. (b) Qual é a pressão, em atmosferas, sobre o corpo de um mergulhador quando ele está 39 pés abaixo da superfície da água e a pressão atmosférica na superfície é 0,97 atm?

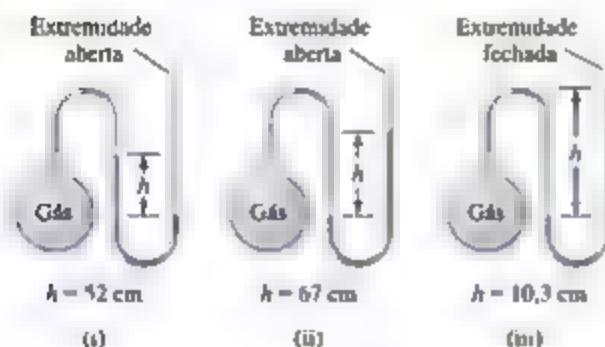
10.18 O composto 1-iodododecano é um líquido não volátil com uma densidade de 1,20 g/mL. A densidade do mercúrio é 13,6 g/mL. Qual será a altura da coluna de um barômetro com 1-iodododecano quando a pressão atmosférica é 749 torr?

10.19 A pressão atmosférica típica no topo do Monte Everest (29.028 pés) é cerca de 265 torr. Converta essa pressão em (a) atm, (b) mmHg, (c) pascais, (d) bars, (e) psi.

10.20 Faça as seguintes conversões: (a) 0,912 atm em torr, (b) 0,685 bar em quilopascal, (c) 655 mmHg em atmosferas, (d) $1{,}323 \times 10^5$ Pa em atmosferas, (e) 2,50 atm em psi.

10.21 Nos Estados Unidos, a pressão barométrica é geralmente expressa em polegadas de mercúrio (pol. Hg). Em um belo dia de verão em Chicago, a pressão barométrica é 30,45 pol. Hg. (a) Converta essa pressão em torr. (b) Converta essa pressão em atm.

10.22 O furacão Wilma de 2005 é o mais intenso registrado na bacia do Atlântico, com uma leitura de baixa pressão de 882 mbar (milibars). Converta essa leitura em (a) atmosferas, (b) torr, e (c) polegadas de Hg.

10.23 Se a pressão atmosférica é 0,995 atm, qual é a pressão do gás confinado em cada um dos três casos representados na ilustração? Suponha que o líquido cinza é o mercúrio.

10.24 Um manômetro de extremidade aberta contendo mercúrio é conectado a um recipiente com gás, como mostra o *Exercício resolvido 10.2*. Qual é a pressão em torr do gás confinado em cada uma das seguintes situações? (a) No braço ligado ao gás, a coluna de mercúrio é 15,4 mm mais alta do que na extremidade aberta para a atmosfera; a pressão atmosférica é 0,985 atm. (b) No braço ligado ao gás, a coluna de mercúrio é 12,3 mm mais baixa do que no sistema aberto para a atmosfera; a pressão atmosférica é 0,99 atm.

LEIS DOS GASES (SEÇÃO 10.3)

10.25 Você tem um gás a 25 °C confinado em um cilindro com um pistão móvel. Qual das seguintes ações dobraria a pressão do gás? (a) Levantar o pistão para dobrar o volume e manter a temperatura constante; (b) Aquecer o gás de modo que sua temperatura suba de 25 °C para 50 °C, mantendo o volume constante; (c) Empurrar o pistão para baixo para reduzir o volume pela metade, mantendo a temperatura constante.

10.26 Uma quantidade fixa de gás a 21 °C apresenta uma pressão de 752 torr e ocupa um volume de 5,12 L. (a) Calcule o volume que o gás ocupará se a pressão for aumentada para 1,88 atm, enquanto a temperatura é mantida constante. (b) Calcule o volume que o gás ocupará se a temperatura for aumentada para 175 °C, enquanto a pressão é mantida constante.

10.27 (a) A lei de Amonton expressa a relação entre a pressão e a temperatura. Use a lei de Charles e a lei de Boyle para derivar a relação de proporcionalidade entre *P* e *T*. (b) Se você enche um pneu de carro a uma pressão de 32,0 lbs/pol.^{2} (psi) medida a 75 °F, qual será a pressão dos pneus se eles forem aquecidos a 120 °F enquanto o carro está em movimento?

10.28 Gases nitrogênio e hidrogênio reagem para formar gás amônia da seguinte forma.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

A uma determinada temperatura e pressão, 1,2 L de N_2 reage com 3,6 L de H_2. Se todo o N_2 e H_2 são consumidos, qual volume de NH_3, à mesma temperatura e pressão, será produzido?

EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL (SEÇÃO 10.4)

10.29 (a) Que condições são representadas pela sigla CPTP? (b) Qual é o volume molar de um gás ideal nas CPTP? (c) Geralmente, considera-se que a temperatura ambiente é 25 °C. Calcule o volume molar de um gás ideal a 25 °C e 1 atm de pressão. (d) Se você medir a pressão em bars em vez de atmosferas, calcule o valor correspondente de *R* em L-bar/mol-K.

10.30 Para derivar a equação do gás ideal, consideramos que o volume dos átomos de gás/moléculas pode ser negligenciado. Dado o raio atômico do neônio, 0,69 Å, e sabendo que uma esfera tem um volume de $4\pi r^3/3$, calcule a fração de espaço que átomos de Ne ocupam em uma amostra de neônio nas CPTP.

10.31 Suponha que você tem dois frascos de 1 L e sabe que um contém um gás de massa molar 30, e o outro um gás de massa molar 60, estando ambos na mesma temperatura. A pressão no frasco A é X atm, e a massa de gás no frasco é 1,2 g. A pressão no frasco B é 0,5X atm, e a massa de gás nesse frasco é 1,2 g. Qual frasco contém o gás de massa molar 30, e qual contém o gás de massa molar 60?

10.32 Suponhamos que você tem dois frascos em uma mesma temperatura, um de 2 L e o outro de 3 L. O frasco de 2 L contém 4,8 g de gás, e a pressão do gás é X atm. O frasco de 3 L contém 0,36 g de gás, e a pressão do gás é 0,1X. Os dois gases têm massa molar igual? Em caso negativo, qual contém o gás de maior massa molar?

10.33 Complete a tabela a seguir com os dados de um gás ideal:

P	*V*	*n*	*T*
2,00 atm	1,00 L	0,500 mol	? K
0,300 atm	0,250 L	? mol	27 °C
650 torr	? L	0,333 mol	350 K
? atm	585 mL	0,250 mol	295 K

10.34 Calcule cada uma das seguintes quantidades de um gás ideal: (a) o volume do gás, em litros, se 1,50 mol tem pressão de 1,25 atm a uma temperatura de −6 °C; (b) a temperatura absoluta do gás quando $3{,}33 \times 10^{-3}$ mols ocupa 478 mL a 750 torr; (c) a pressão, em atmosferas, se 0,00245 mol ocupa 413 mL a 138 °C; (d) a quantidade de gás, em mols, se 126,5 L a 54 °C têm uma pressão de 11,25 kPa.

10.35 Os dirigíveis da Goodyear, que voam com frequência sobre locais onde são realizados eventos esportivos, carregam aproximadamente 175 mil pés^3 de hélio. Se o gás está a 23 °C e 1,0 atm, que massa de hélio há em um dirigível?

10.36 Letreiros de néon são feitos com tubos de vidro, cujo diâmetro interior é 2,5 cm e comprimento, 5,5 m. Se o letreiro de néon tem pressão de 1,78 torr a 35 °C, quantos gramas de néon há no letreiro? (O volume de um cilindro é $\pi r^2 h$.)

10.37 (a) Calcule o número de moléculas presente em um volume de 2,25 L de ar inspirado por um ser humano à temperatura corporal, 37 °C, e pressão de 735 torr. (b) A baleia azul adulta tem capacidade pulmonar de $5{,}0 \times 10^3$ L. Calcule a massa de ar (considerando uma massa molar média de 28,98 g/mol) contida em um dos pulmões da baleia azul adulta a 0,0 °C e 1,00 atm, considerando que o ar se comporta de maneira ideal.

10.38 (a) Se a pressão exercida pelo ozônio, O_3, na estratosfera é $3{,}0 \times 10^{-3}$ atm e a temperatura é 250 K, quantas moléculas de ozônio há em um litro? (b) O dióxido de carbono é responsável por, aproximadamente, 0,04% da atmosfera da Terra. Se você coletar uma amostra de 2,0 L da atmosfera ao nível do mar (1,00 atm) em um dia quente (27 °C), quantas moléculas de CO_2 haverá em sua amostra?

10.39 O tanque de um mergulhador contém 0,29 kg de O_2 comprimido em um volume de 2,3 L. (a) Calcule a pressão do gás no interior do tanque a 9 °C. (b) Que volume esse oxigênio ocuparia a 26 °C e 0,95 atm?

10.40 Uma lata de aerossol em *spray* com um volume de 250 mL contém 2,30 g de gás de propano (C_3H_8) como propelente. (a) Se a lata está a 23 °C, qual é a pressão na lata? (b) Que volume o propano ocuparia nas CPTP? (c) O rótulo da lata diz que, quando exposta a temperaturas acima de 130 °F, a lata pode provocar explosão. Qual é a pressão na lata a essa temperatura?

10.41 Uma amostra de 35,1 g de CO_2 sólido (gelo seco) é adicionada a um recipiente a uma temperatura de 100 K, com um volume de 4,0 L. Se o recipiente for evacuado (todo o gás for removido), vedado e, em seguida, aquecido até chegar à temperatura ambiente ($T = 298$ K) de modo que todo o CO_2 sólido seja convertido em um gás, qual será a pressão no interior do recipiente?

10.42 Um cilindro de 334 mL usado em aulas de química contém 5,225 g de hélio a 23 °C. Quantos gramas de hélio devem ser liberados para reduzir a pressão a 75 atm, considerando o comportamento de um gás ideal?

10.43 O cloro é amplamente usado para purificar a água de abastecimento público e para o tratamento da água de piscinas. Suponha que o volume de determinada amostra de gás Cl_2 é 8,70 L a 895 torr e 24 °C. (a) Quantos gramas de Cl_2 há na amostra? (b) Qual volume o Cl_2 vai ocupar nas CPTP? (c) A que temperatura o volume será de 15,00 L se a pressão for $8{,}76 \times 10^2$ torr? (d) A que pressão o volume será igual 5,00 L se a temperatura for 58 °C?

10.44 Muitos gases são enviados em recipientes de alta pressão. Considere um tanque de aço, cujo volume é de 55,0 galões que contém gás O_2 sob pressão de 16.500 kPa a 23 °C. (a) Que massa de O_2 há no tanque? (b) Que volume o gás ocuparia nas CPTP? (c) A que a temperatura a pressão no tanque seria igual a 150,0 atm? (d) Qual seria a pressão do gás, em kPa, se ele fosse transferido para um recipiente a 24 °C, cujo volume é 55,0 L?

10.45 Em um experimento relatado na literatura científica, baratas-macho foram forçadas a correr a diferentes velocidades em uma miniatura de esteira, enquanto os respectivos consumos de oxigênio eram medidos. Verificou-se que em 1 hora uma barata correndo a 0,08 km/h, consome 0,8 mL de O_2 sob pressão de 1 atm e a 24 °C, por grama de massa de insetos. (a) Quantos mols de O_2 seriam consumidos em 1 hora por uma barata de 5,2 g se movendo a essa velocidade? (b) Essa mesma barata é capturada por uma criança e colocada em um pote de vidro de 1,0 L com a tampa bem fechada. Considerando o mesmo nível de atividade contínua da pesquisa, a barata vai consumir mais de 20% do O_2 disponível em um período de 48 horas? (A percentagem em quantidade de matéria de O_2 (mol %) no ar é de 21 %).

10.46 O condicionamento físico dos atletas é medido por "VO_2 máx", que representa o volume máximo de oxigênio consumido por um indivíduo durante o exercício incremental (por exemplo, em uma escada rolante). Um homem médio tem um VO_2 máx de 45 mL O_2/kg de massa corporal/min, mas um atleta de nível mundial pode ter uma leitura de VO_2 máx de 88,0 mL O_2/kg de massa corporal/min. (a) Calcule o volume de oxigênio, em mL, consumido em 1 hora por um homem médio que pesa 185 libras e tem uma leitura de VO_2 máx de 47,5 mL O_2/kg de massa corporal/min. (b) Se esse homem perdesse 20 libras, se exercitasse e aumentasse seu VO_2 máx para 65,0 mL O_2/kg de massa corporal/min, quantos mL de oxigênio ele consumiria em 1 hora?

OUTRAS APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL (SEÇÃO 10.5)

10.47 Qual é o gás mais denso a 1,00 atm e 298 K: CO_2, N_2O, ou Cl_2? Explique.

10.48 Ordene os seguintes gases do menos denso para o mais denso sob 1,00 atm e 298 K: SO_2, HBr, CO_2. Explique.

10.49 Qual das seguintes afirmações explica melhor por que um balão fechado preenchido com gás hélio sobe no ar?

(a) O hélio é um gás monoatômico, enquanto quase todas as moléculas que compõem o ar, como o nitrogênio e o oxigênio, são diatômicas.

(b) A velocidade média de átomos de hélio é maior que a velocidade média das moléculas de ar, e a velocidade maior das colisões com as paredes do balão impulsiona o balão para cima.

(c) Como os átomos de hélio têm menos massa que a molécula de ar média, o gás hélio é menos denso que o ar. A massa do balão é, assim, menor que a massa do ar deslocado pelo seu volume.

(d) Como o hélio tem massa molar menor que a molécula de ar média, os átomos de hélio estão em movimento mais rápido. Isso significa que a temperatura do hélio é maior que a temperatura do ar. Gases quentes tendem a subir.

10.50 Qual das seguintes afirmações explica melhor por que o nitrogênio gasoso nas CPTP é menos denso que o gás Xe nas CPTP?

(a) Como o Xe é um gás nobre, há menos tendência de que os átomos de Xe apresentem repulsão, então eles ficam mais juntos no estado gasoso.

(b) Átomos de Xe têm massa maior que as moléculas de N_2. Como ambos gases nas CPTP têm o mesmo número de moléculas por unidade de volume, o gás Xe deve ser mais denso.

(c) Os átomos de Xe são maiores que as moléculas de N_2 e, assim, ocupam uma fração maior do espaço ocupado pelo gás.

(d) Como os átomos de Xe são mais maciços que as moléculas de N_2, eles se movem mais lentamente e, assim, exercem menos força para cima sobre o recipiente de gás, fazendo o gás parecer mais denso.

10.51 (a) Calcule a densidade do gás NO_2 a 0,970 atm e 35 °C. (b) Calcule a massa molar de um gás se 2,50 g ocupam 0,875 L a 685 torr e 35 °C.

10.52 (a) Calcule a densidade do gás hexafluoreto de enxofre a 707 torr e 21 °C. (b) Calcule a massa molar de um vapor que tem uma densidade de 7,135 g/L a 12 °C e 743 torr.

10.53 No método da ampola de Dumas, usado para determinar a massa molar de um líquido desconhecido, vaporiza-se uma amostra de um líquido que ferve abaixo de 100 °C em banho-maria e determina-se a massa de vapor necessária para encher o balão. Com base nos dados a seguir, calcule a massa molar do líquido desconhecido: massa de vapor desconhecido, 1,012 g; volume da ampola, 354 cm³; pressão, 742 torr; temperatura, 99 °C.

10.54 A massa molar de uma substância volátil foi determinada pelo método da ampola de Dumas, descrito no Exercício 10.53. O vapor desconhecido tinha massa de 0,846 g; o volume da ampola era de 354 cm^3, a pressão, de 752 torr e a temperatura, de 100 °C. Calcule a massa molar do vapor desconhecido.

10.55 O magnésio pode ser utilizado como um material absorvente em um recipiente evacuado para reagir com os últimos vestígios de oxigênio. (O magnésio é geralmente aquecido, passando-se uma corrente elétrica por um fio ou fita de metal.) Se um recipiente de 0,452 L tem uma pressão parcial de O_2 de $3{,}5 \times 10^{-6}$ torr a 27 °C, que massa de magnésio reagirá de acordo com a seguinte equação?

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

10.56 O hidreto de cálcio, CaH_2, reage com a água para formar gás hidrogênio:

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2\,H_2(g)$$

Essa reação é, por vezes, utilizada para inflar botes salva-vidas, balões meteorológicos, entre outros, quando um meio simples e compacto de gerar H_2 é necessário. Quantos gramas de CaH_2 são necessários para gerar 145 L de gás H_2, se a pressão do H_2 é 825 torr a 21 °C?

10.57 A oxidação metabólica da glicose, $C_6H_{12}O_6$, em nossos corpos produz CO_2, que é expelido dos nossos pulmões como um gás.

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

(a) Calcule o volume de CO_2 seco produzido à temperatura corporal (37 °C) e 0,970 atm quando 24,5 g de glicose são consumidos nessa reação. **(b)** Calcule o volume de oxigênio necessário, sob 1,00 atm e 298 K, para oxidar completamente 50,0 g de glicose.

10.58 Jacques Charles e Joseph Louis Gay-Lussac foram balonistas ávidos. Em seu primeiro voo, em 1783, Jacques Charles usou um balão que continha aproximadamente 31.150 L de H_2. Ele produziu o H_2 utilizando a reação entre o ferro e o ácido clorídrico:

$$Fe(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

Quantos quilogramas de ferro foram necessários para produzir esse volume de H_2, se a temperatura era de 22 °C?

10.59 O gás hidrogênio é produzido quando o zinco reage com o ácido sulfúrico:

$$Zn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$$

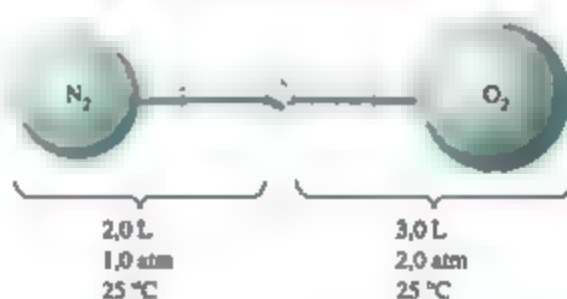
Se 159 mL de H_2 com umidade são recolhidos da água a 24 °C e a uma pressão barométrica de 738 torr, quantos gramas de Zn foram consumidos? (A pressão de vapor de água está listada no Apêndice B.)

10.60 O gás acetileno, $C_2H_2(g)$, pode ser preparado pela reação de carboneto de cálcio com água:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$$

Calcule o volume de C_2H_2 coletado da água a 23 °C pela reação de 1,524 g de CaC_2, se a pressão total do gás é 753 torr. (A pressão de vapor de água está listada no Apêndice B.)

PRESSÕES PARCIAIS (SEÇÃO 10.6)

10.61 Considere o equipamento da ilustração a seguir. **(a)** Quando a válvula entre os dois recipientes é aberta e os gases se misturam, como o volume ocupado pelo gás de N_2 se altera? Qual é a pressão parcial do N_2 depois da mistura? **(b)** Como o volume do gás O_2 se altera quando os gases se misturam? Qual é a pressão parcial do O_2 na mistura? **(c)** Qual é a pressão total no recipiente depois que os gases se misturam?

10.62 Considere uma mistura de dois gases, A e B, confinada em um recipiente fechado. Uma quantidade de um terceiro gás, C, é adicionada ao mesmo recipiente a uma temperatura igual. Como a adição de gás C afeta: (a) a pressão parcial do gás A, (b) a pressão total no recipiente, (c) a fração molar do gás B?

10.63 Uma mistura que contém 0,765 mol de He(g), 0,330 mol de Ne(g) e 0,110 mol de Ar(g) está confinada em um recipiente de 10,00 L a 25 °C. **(a)** Calcule a pressão parcial de cada um dos gases na mistura. **(b)** Calcule a pressão total da mistura.

10.64 Um mergulhador usa um cilindro de gás com um volume de 10,0 L com 51,2 g de O_2 e 32,6 g de He. Calcule a pressão parcial de cada gás e a pressão total, considerando a temperatura do gás como sendo de 19 °C.

10.65 A concentração atmosférica do gás CO_2 é, atualmente, 390 ppm (partes por milhão, em volume; isto é, 390 L de cada 10^6 L da atmosfera são CO_2). Qual é a fração molar de CO_2 na atmosfera?

10.66 Uma televisão de plasma contém milhares de pequenas células preenchidas com uma mistura dos gases Xe, Ne e He, que emite luz de comprimentos de onda específicos quando uma voltagem é aplicada. Uma célula de plasma específica, de 0,900 mm × 0,300 mm × 10,0 mm, contém 4% de Xe em uma mistura Ne:He 1:1 a uma pressão total de 500 torr. Calcule o número de átomos de Xe, Ne e He na célula e indique as pressuposições que você precisa fazer em seu cálculo.

10.67 Um pedaço de gelo seco (dióxido de carbono sólido) com uma massa de 5,50 g é colocado em um recipiente de 10,0 L, que já contém ar a 705 torr e 24 °C. Depois que o dióxido de carbono é sublimado completamente, qual é a pressão parcial do gás de CO_2 resultante e a pressão total do recipiente a 24 °C?

10.68 Uma amostra de 5,00 mL de éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$, densidade = 0,7134 g/mL) é introduzida em um recipiente de 6,00 L que já contém uma mistura de N_2 e O_2, cujas pressões parciais são P_{N_2} = 0,751 atm e P_{O_2} = 0,208 atm. A temperatura é mantida a 35,0 °C, e o éter dietílico evapora totalmente. (a) Calcule a pressão parcial do éter dietílico. (b) Calcule a pressão total dentro do recipiente.

10.69 Um recipiente rígido que contém uma proporção de 3:1 mol de dióxido de carbono e vapor de água é mantido a 200 °C e sob pressão total de 2,00 atm. Se o recipiente é resfriado a 10 °C, de modo que todo o vapor de água se condense, qual é a pressão do dióxido de carbono? Despreze o volume de água líquida formada com o resfriamento.

10.70 Se 5,15 g de Ag_2O são confinados em um tubo de 75,0 mL, preenchido com 760 torr de gás de N_2 a 32 °C, e o tubo é aquecido a 320 °C, o Ag_2O se decompõe, formando oxigênio e prata. Qual é a pressão total dentro do tubo, considerando que o volume do tubo se mantém constante?

10.71 A uma profundidade de 250 pés debaixo d'água, a pressão é 8,38 atm. Qual seria a percentagem molar de oxigênio no gás de mergulho para que a pressão parcial de oxigênio na mistura fosse 0,21 atm, a mesma que no ar a 1 atm?

10.72 (a) Quais são as frações molares de cada componente em uma mistura de 15,08 g de O_2, 8,17 g de N_2, e 2,64 g de H_2? (b) Qual é a pressão parcial em atm de cada componente dessa mistura, se ela for mantida em um recipiente de 15,50 L a 15 °C?

10.73 Uma quantidade de gás de N_2, inicialmente mantida a 5,25 atm de pressão em um recipiente de 1,00 L a 26 °C, é transferida para um recipiente de 12,5 L a 20 °C. Uma quantidade de gás O_2 originalmente a 5,25 atm e 26 °C em um recipiente de 5,00 L é transferida para esse mesmo recipiente. Qual é a pressão total no novo recipiente?

10.74 Uma amostra de 3,00 g de $SO_2(g)$ originalmente em um recipiente de 5,00 L a 21 °C é transferida para um recipiente de 10,0 L a 26 °C. Uma amostra de 2,35 g de $N_2(g)$ originalmente em um recipiente de 2,50 L a 20 °C é transferida para esse mesmo recipiente de 10,0 L. (a) Qual é a pressão parcial de $SO_2(g)$ no recipiente maior? (b) Qual é a pressão parcial de $N_2(g)$ nesse recipiente? (c) Qual é a pressão total no recipiente?

TEORIA CINÉTICO-MOLECULAR DOS GASES, EFUSÃO E DIFUSÃO (SEÇÕES 10.7 E 10.8)

10.75 Determine se cada uma das seguintes alterações aumentarão, diminuirão ou não afetarão a velocidade na qual as moléculas de gás colidem com as paredes do recipiente no qual estão contidas: (a) aumentar o volume do recipiente, (b) aumentar a temperatura, (c) aumentar a massa molar do gás.

10.76 Indique qual das seguintes afirmações a respeito da teoria cinético-molecular dos gases está correta. (a) A energia cinética média de um conjunto de moléculas de gás a uma dada temperatura é proporcional a $m^{1/2}$. (b) Considera-se que as moléculas de gás não exercem nenhuma força umas nas outras. (c) Todas as moléculas de um gás a uma dada temperatura têm a mesma energia cinética. (d) O volume das moléculas de gás é desprezível em relação ao volume total em que o gás está contido. (e) Todas as moléculas de gás se movem com a mesma velocidade se estão à mesma temperatura.

10.77 Que pressupostos são comuns à teoria cinético-molecular e à equação do gás ideal?

10.78 Newton tinha uma teoria equivocada para os gases, a qual ele considerava que todas as moléculas de gás repelem umas às outras e as paredes

do recipiente no qual o gás está contido. Assim, as moléculas de um gás são estática e uniformemente distribuídas, ficando o mais longe possível umas das outras e das paredes dos recipientes. Essa repulsão dá origem à pressão. Explique por que a lei de Charles está de acordo com a teoria cinético-molecular e contra o modelo de Newton.

10.79 O WF_6 é um dos gases mais pesados conhecidos. Quão mais lenta é a velocidade média quadrática do WF_6 em comparação a do He a 300 K?

[10.80] Você tem um recipente evacuado de volume fixo e massa conhecida, e introduz uma massa conhecida de uma amostra de gás. Medindo a pressão sob temperatura constante ao longo do tempo, você se surpreende ao vê-la cair lentamente. Você mede a massa do recipiente cheio de gás e descobre que a massa está de acordo com o esperado — gás mais recipiente — e a massa não muda ao longo do tempo, então não há vazamentos. Sugira uma explicação para as suas observações.

10.81 A temperatura de um recipiente de 5,00 L de gás de N_2 é aumentada de 20 °C para 250 °C. Se o volume é mantido constante, determine qualitativamente como essa mudança afeta: (a) a energia cinética média das moléculas; (b) a velocidade média quadrática das moléculas; (c) a força do impacto de uma molécula média contra as paredes do recipiente na qual elas estão contidas; (d) o número total de colisões das moléculas com as paredes por segundo.

10.82 Suponha que você tem dois frascos de 1 L, um contendo N_2 nas CPTP, e o outro contendo CH_4 nas CPTP. Como esses sistemas podem ser comparados com relação a: (a) o número de moléculas, (b) a densidade, (c) a energia cinética média das moléculas, (d) a velocidade de efusão por meio de um vazamento por um orifício minúsculo?

10.83 (a) Coloque os seguintes gases em ordem crescente de velocidade molecular média a 25 °C: Ne, HBr, SO_2, NF_3, CO. (b) Calcule a velocidade rms de moléculas de NF_3 a 25 °C. (c) Calcule a velocidade mais provável de uma molécula de ozônio na estratosfera, onde a temperatura é de 270 K.

10.84 (a) Coloque os seguintes gases em ordem crescente de velocidade molecular média a 300 K: CO, SF_6, H_2S, Cl_2, HBr. (b) Calcule as velocidades rms para as moléculas de CO e Cl_2 a 300 K. (c) Calcule as velocidades mais prováveis para as moléculas de CO e Cl_2 a 300 K.

10.85 Explique a diferença entre efusão e difusão.

[10.86] A uma pressão constante, o caminho livre médio (λ) de uma molécula de gás é diretamente proporcional à temperatura. Em uma temperatura constante, λ é inversamente proporcional à pressão. Se você comparar duas moléculas de gases diferentes à mesma temperatura e pressão, λ é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro das moléculas de gás. Reúna esses dados para criar uma fórmula para o caminho livre médio de uma molécula de gás com uma constante de proporcionalidade (chame-a de R_{clm}, como sendo a constante do gás ideal) e defina as unidades para a R_{clm}.

10.87 O hidrogênio tem dois isótopos naturais, ^1H e ^2H. O cloro também tem dois isótopos naturais, ^{35}Cl e ^{37}Cl. Assim, o gás cloreto de hidrogênio consiste em quatro tipos diferentes de moléculas: $^1H^{35}Cl$, $^1H^{37}Cl$, $^2H^{35}Cl$ e $^2H^{37}Cl$. Coloque essas quatro moléculas em ordem crescente de taxa de efusão.

10.88 Como discutido no quadro *Química aplicada* da Seção 10.8, o urânio enriquecido pode ser produzido mediante a efusão do gás UF_6 por meio de uma membrana porosa. Suponha que um processo fosse desenvolvido para permitir a efusão de átomos de urânio gasosos, U(*g*). Calcule a proporção entre as taxas de efusão de ^{235}U e ^{238}U, e compare-a com a proporção de UF_6 dada na seção.

10.89 O sulfeto de arsênio(III) sublima-se facilmente, mesmo abaixo de seu ponto de fusão de 320 °C. As moléculas da fase de vapor efundem-se por meio de um pequeno orifício, 0,28 vezes a velocidade de efusão de átomos de Ar sob as mesmas condições de temperatura e pressão. Qual é a fórmula molecular do sulfeto de arsênio(III) na fase gasosa?

10.90 Um gás de massa molecular desconhecida efunde por uma pequena abertura sob pressão constante. Foram necessários 105 s para que 1,0 L do gás efundisse. Sob condições experimentais idênticas, são necessários 31 s para que 1,0 L de gás O_2 seja efundido. Calcule a massa molar do gás desconhecido. (Lembre-se de que, quanto mais alta a velocidade de efusão, menor será o tempo necessário para a efusão de 1,0 L, isso significa que a velocidade é a quantidade que se difunde ao longo do tempo necessário para difundir.)

COMPORTAMENTO NÃO IDEAL DOS GASES (SEÇÃO 10.9)

10.91 (a) Liste duas condições experimentais sob as quais os gases se desviam do comportamento ideal.

(b) Liste duas razões pelas quais os gases se desviam do comportamento ideal.

10.92 O planeta Júpiter tem uma temperatura superficial de 140 K e uma massa 318 vezes a da Terra. Mercúrio (o planeta) tem uma temperatura superficial entre 600 K e 700 K, e uma massa 0,05 vezes a da Terra. Em que planeta a atmosfera está mais propensa a obedecer a lei do gás ideal? Explique.

10.93 Com base nas respectivas constantes de van der Waals (Tabela 10.3), o Ar ou o CO_2 se comportam mais como um gás ideal a altas pressões? Explique.

10.94 Explique resumidamente o significado das constantes *a* e *b* na equação de van der Waals.

10.95 No *Exercício resolvido 10.15* descobrimos que um mol de Cl_2 confinado em 22,41 L a 0 °C se desviou ligeiramente do comportamento ideal. Calcule a pressão exercida por 1,00 mol de Cl_2 confinado em um volume menor, 5,00 L, a 25 °C. (a) Primeiro, use a equação do gás ideal e, (b) em seguida, use a equação de van der Waals em seu cálculo. (Os valores para as constantes de van der Waals são apresentados na Tabela 10.3.) (c) Por que a diferença entre o resultado para um gás ideal e o calculado utilizando-se a equação de van der Waals é maior quando o gás está confinado em 5,00 L em comparação com 22,4 L?

10.96 Calcule a pressão que o CCl_4 vai exercer a 40 °C, se 1,00 mol ocupar 33,3 L, partindo do princípio de que (a) o CCl_4 obedece à equação do gás ideal; (b) o CCl_4 obedece à equação de van der Waals. (Valores para as constantes de van der Waals são apresentados na Tabela 10.3.) (c) Você acha que o Cl_2 ou o CCl_4 vai se desviar mais do comportamento ideal nessas condições? Explique.

[10.97] A Tabela 10.3 mostra que o parâmetro *b* de van der Waals tem unidades de L/mol. Isso implica que é possível calcular o tamanho de átomos ou moléculas com base no parâmetro *b*. Usando o valor de *b* para Xe, calcule o raio de um átomo de Xe e compare-o com o valor encontrado na Figura 7.7, ou seja, 1,40 Å. Lembre-se de que o volume de uma esfera é $(4/3)\pi r^3$.

[10.98] A Tabela 10.3 mostra que o parâmetro *b* de van der Waals tem unidades de L/mol. Isso significa que podemos calcular o tamanho de átomos ou moléculas com base no parâmetro b. Releia a Seção 7.3. O raio de van der Waals que calculamos com base no parâmetro *b* da Tabela 10.3 é mais intimamente associado ao raio atômico ligante ou ao raio atômico não ligante discutido na seção? Explique.

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

10.99 Uma bolha de gás com um volume de 1,0 mm^3 é originada no fundo de um lago, onde a pressão é 3,0 atm. Calcule seu volume quando a bolha alcança a superfície do lago, onde a pressão é 730 torr, considerando que a temperatura não se altera.

10.100 Um tanque de 15,0 L é preenchido com gás hélio a uma pressão de $1,00 \times 10^2$ atm. Quantos balões (cada 2,00 L) podem ser insuflados a uma pressão de 1,00 atm, considerando que a temperatura permanece constante e que o tanque não pode ser esvaziado para menos de 1,00 atm?

10.101 Para diminuir a velocidade de evaporação do filamento de tungstênio, $1,4 \times 10^{-5}$ mol de argônio é colocado em uma lâmpada de 600 cm^3. Qual é a pressão do argônio na lâmpada a 23 °C?

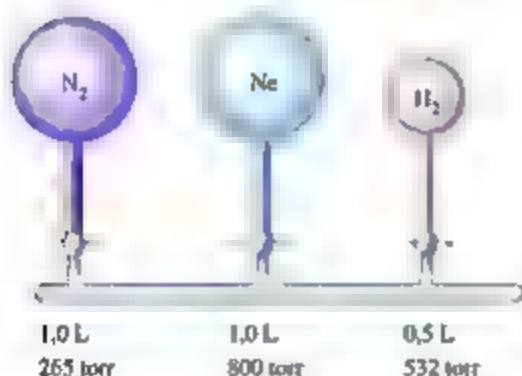
10.102 O dióxido de carbono, que é reconhecido como o principal fator que contribui para o aquecimento global, por ser um "gás de efeito estufa", é formado quando combustíveis fósseis são queimados, como em usinas elétricas alimentadas por carvão, petróleo ou gás natural. Uma forma potencial de diminuir a quantidade de CO_2 adicionada à atmosfera é armazená-lo como um gás comprimido em formações subterrâneas. Considere uma usina de energia movida a carvão de 1.000 megawatts, que produz cerca de 6×10^6 toneladas de CO_2 por ano. (a) Considerando o comportamento do gás ideal, 1,00 atm e 27 °C, calcule o volume de CO^2 produzido por essa usina. (b) Se o CO_2 é armazenado no subsolo como um líquido a 10 °C e 120 atm e uma densidade de 1,2 g/cm^3, que volume ele tem? (c) Se for armazenado no subsolo como um gás a 36 °C e 90 atm, que volume ele ocupa?

10.103 O propano, C_3H_8, se liquefaz sob baixa pressão, permitindo que uma grande quantidade seja armazenada em um recipiente. (a) Calcule a quantidade de matéria de gás propano em um recipiente de 110 L a 3,00 atm e 27 °C. (b) Calcule a quantidade de matéria de propano líquido que pode ser armazenada no mesmo volume, se a densidade do líquido for de 0,590 g/mL. (c) Calcule a proporção entre a quantidade de matéria

do líquido e do gás. Discuta essa relação, considerando a teoria cinético-molecular dos gases.

[10.104] O níquel tetracarbonilo, $Ni(CO)_4$, é uma das substâncias mais tóxicas conhecidas. A concentração máxima permitida atualmente na atmosfera do laboratório durante um dia de trabalho de 8 horas é de 1 ppb (partes por bilhão) em volume, o que significa que há um mol de $Ni(CO)_4$ para cada 10^9 mols de gás. Considere 24 °C e 1,00 atm de pressão. Que massa de $Ni(CO)_4$ é permitida em laboratório que tem 12 pés por 20 pés por 9 pés?

10.105 Quando um balão grande evacuado é preenchido com gás argônio, sua massa aumenta 3,224 g. Quando o mesmo recipiente é evacuado novamente e, em seguida, preenchido com um gás de massa molar desconhecida, a massa aumenta 8,102 g. **(a)** Com base na massa molar do argônio, estime a massa molar do gás desconhecido. **(b)** Que suposições foram feitas para se chegar à resposta?

10.106 Considere a disposição dos balões mostrada na ilustração a seguir. Cada um dos balões contém um gás sob a pressão mostrada. Qual é a pressão do sistema quando todas as válvulas de bloqueio estão abertas, considerando-se que a temperatura permanece constante? (Podemos desprezar o volume do tubo capilar que conecta os balões.)

10.107 Considere que um único cilindro de um motor de automóvel tem um volume de 524 cm^3. **(a)** Se o cilindro está cheio de ar a 74 °C e 0,980 atm, quantos mols de O_2 estão presentes? (A fração molar do O_2 no ar seco é 0,2095.) **(b)** Quantos gramas de C_8H_{18} poderiam ser queimados por essa quantidade de O_2, considerando uma combustão completa, com formação de CO_2 e H_2O?

10.108 Suponha que um sopro de ar exalado é composta por 74,8% de N_2, 15,3% de O_2, 3,7% de CO_2 e 6,2% de vapor de água. **(a)** Se a pressão total dos gases é 0,985 atm, calcule a pressão parcial de cada componente da mistura. **(b)** Se o volume de gás exalado é 455 mL e a temperatura é 37 °C, calcule a quantidade de matéria de CO_2 exalada. **(c)** Quantos gramas de glicose ($C_6H_{12}O_6$) teriam de ser metabolizados para produzir essa quantidade de CO_2? (A reação química é a mesma descrita para a combustão do $C_6H_{12}O_6$. Veja a Seção 3.2 e o *Exercício selecionado 10.57*.)

10.109 Uma amostra de 1,42 g de hélio e uma massa desconhecida de O_2 são misturadas em um balão à temperatura ambiente. A pressão parcial do hélio é 42,5 torr e do oxigênio é 158 torr. Qual é a massa do oxigênio?

[10.110] Um gás ideal, a uma pressão de 1,50 atm, está contido em um balão de volume desconhecido. Uma válvula é usada para conectar esse balão com outro previamente evacuado com um volume de 0,800 L, como mostrado a seguir. Quando a válvula é aberta, o gás se expande para o balão vazio. Se a temperatura é mantida constante durante esse processo e a pressão final é 695 torr, qual é o volume do balão que foi inicialmente preenchido com gás?

10.111 A densidade de um gás de massa molar desconhecida foi medida como uma função da pressão, a 0 °C, como na tabela a seguir. **(a)** Determine a massa molar exata do gás. [*Dica*: Coloque em um gráfico *d/P versus P*.] **(b)** Por que *d/P* não é uma constante em função da pressão?

Pressão (atm)	1,00	0,666	0,500	0,333	0,250
Densidade (g/L)	2,3074	1,5263	1,1401	0,7571	0,5660

10.112 Um recipiente de vidro equipado com uma válvula de bloqueio tem uma massa de 337,428 g quando evacuado. Quando cheio com Ar, tem massa de 339,854 g. Quando evacuado e novamente cheio com uma mistura de Ar e Ne, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, tem massa de 339,076 g. Qual é a percentagem em mols do Ne na mistura de gases?

10.113 Você tem uma amostra de gás a –33 °C e deseja aumentar a velocidade rms a um fator de 2. A que temperatura o gás deve ser aquecido?

10.114 Considere os seguintes gases, todos nas CPTP: Ne, SF_6, N_2, CH_4. **(a)** É mais provável que qual gás se desvie do preceito da teoria cinético-molecular que diz que não há forças atrativas ou repulsivas entre as moléculas? **(b)** Qual deles

está mais próximo do comportamento de um gás ideal? (c) Qual deles tem a maior velocidade média quadrática a uma dada temperatura? (d) Qual tem o maior volume total molecular em relação ao espaço ocupado pelo gás? (e) Qual tem a maior energia cinética molecular média? (f) Qual deles se efunde mais rapidamente que o N_2? (g) Qual deles tem o maior parâmetro *b* de van der Waals?

10.115 O efeito da atração intermolecular sobre as propriedades de um gás torna-se mais ou menos significativos se (a) o gás é comprimido a um volume menor sob temperatura constante; ou se (b) a temperatura do gás aumenta sob volume constante?

10.116 Você acha que quais outros gases nobres além do radônio se desviam mais rapidamente do comportamento ideal? Use os dados de densidade da Tabela 7.8 para justificar sua resposta.

10.117 A constante *b* de van der Waals é quatro vezes maior que o volume total efetivamente ocupado pelas moléculas de um mol de gás. Com base nesse número, calcule a fração do volume em um recipiente efetivamente ocupado por átomos de Ar (a) nas CPTP, (b) a uma pressão de 200 atm e 0 °C. (Para simplificar, considere que a equação do gás ideal ainda se sustenta.)

[10.118] Grandes quantidades de gás nitrogênio são utilizadas na produção de amônia, principalmente para ser utilizada em fertilizantes. Suponha que 120,00 kg de $N_2(g)$ sejam armazenados em um cilindro metálico de 1.100,0 L a 280 °C. (a) Calcule a pressão do gás, considerando que ele tem um comportamento ideal. (b) Com base nos dados da Tabela 10.3, calcule a pressão do gás, de acordo com a equação de van der Waals. (c) Nas condições desse problema, que correção domina, o volume finito de moléculas de gás ou de interações atrativas?

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

10.119 O ciclopropano, um gás utilizado junto ao oxigênio como um anestésico geral, é composto por 85,7% de C e 14,3% de H em massa. (a) Se 1,56 g de ciclopropano tem um volume de 1,00 L a 0,984 atm e 50,0 °C, qual é a fórmula molecular do ciclopropano? (b) Com base em sua fórmula molecular, você acha que o ciclopropano se desvia mais ou menos que o Ar do comportamento do gás ideal, a pressões moderadamente altas e temperatura ambiente? Explique. (c) O ciclopropano se efunde por meio de um orifício minúsculo de modo mais rápido ou mais lento que o metano, CH_4?

[10.120] Considere a reação de combustão entre 25,0 mL de metanol líquido (densidade = 0,850 g/mL) e 12,5 L de gás de oxigênio medidos nas CPTP. Os produtos da reação são $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. Calcule o volume de H_2O líquida que formada a reação for completa e se você condensar o vapor de água.

10.121 Um herbicida contém somente C, H, N e Cl. A combustão completa de uma amostra de 100,0 mg do herbicida em excesso de oxigênio produz 83,16 mL de CO_2 e 73,30 mL de vapor de H_2O nas CPTP. Uma análise separada mostra que a amostra também contém 16,44 mg de Cl. (a) Determine a percentagem da composição da substância. (b) Calcule a sua fórmula empírica. (c) De que outra informação você precisa a respeito desse composto para calcular a sua verdadeira fórmula molecular?

10.122 Uma amostra de 4,00 g de uma mistura de CaO e BaO é colocada em um recipiente de 1,00-L que contém gás de CO_2 a uma pressão de 730 torr e a uma temperatura de 25 °C. O CO_2 reage com o CaO e o BaO, formando $CaCO_3$ e $BaCO_3$. Quando a reação está completa, a pressão do CO_2 remanescente é 150 torr. (a) Calcule a quantidade de matéria de CO_2 que reagiu. (b) Calcule a percentagem em massa de CaO na mistura.

[10.123] A amônia e o cloreto de hidrogênio reagem para formar o cloreto de amônia sólido:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Dois balões de 2,00 L a 25 °C estão conectados por uma válvula, como mostrado na ilustração a seguir. Um frasco contém 5,00 g de $NH_3(g)$ e o outro contém 5,00 g de $HCl(g)$. Quando a válvula é aberta, os gases reagem até que um seja completamente consumido. (a) Qual gás permanecerá no sistema após a reação estar completa? (b) Qual será a pressão final do sistema após a reação estar completa? (Despreze o volume do cloreto de amônia formado.) (c) Que massa de cloreto de amônia será formada?

10.124 Gasodutos são utilizados para distribuir gás natural (metano, CH_4) para várias regiões dos Estados Unidos. O volume total de gás natural entregue é da ordem de $2{,}7 \times 10^{12}$ L por dia, medidos nas CPTP. Calcular a variação de entalpia total na combustão dessa quantidade de metano.

(*Observação*: na verdade, menos que essa quantidade de metano é queimada diariamente. Parte do gás entregue é repassada para outras regiões.)

10.125 O gás de dióxido de cloro (ClO_2) é usado como um agente alvejante comercial. Ele branqueia materiais, oxidando-os. No decurso dessas reações, o ClO_2 em si é reduzido. (a) Qual é a estrutura de Lewis para o ClO_2? (b) Por que você acha que o ClO_2 é reduzido tão facilmente? (c) Quando uma molécula de ClO_2 ganha um elétron, forma-se o íon clorito, ClO_2^-. Represente a estrutura de Lewis para o ClO_2^-. (d) Determine o ângulo da ligação O–Cl–O no íon ClO_2^-. (e) Um método de preparação do ClO_2^- é por meio da reação entre o cloro e o clorito de sódio:

$$Cl_2(g) + 2\,NaClO_2(s) \longrightarrow 2\,ClO_2(g) + 2\,NaCl(s)$$

Se 15,0 g de $NaClO_2$ reagirem com 2,00 L de gás de cloro a uma pressão de 1,50 atm a 21 °C, quantos gramas de ClO_2 podem ser preparados?

10.126 O gás natural é muito abundante em campos de petróleo do Oriente Médio. No entanto, os custos de envio do gás para os mercados de outras partes do mundo são elevados porque é necessário liquefazer o gás, que é composto principalmente por metano e tem ponto de ebulição à pressão atmosférica de −164 °C. Uma possível estratégia consiste em oxidar o metano em metanol, CH_3OH, que tem ponto de ebulição de 65 °C e pode, portanto, ser transportado mais facilmente. Suponha que $10{,}7 \times 10^9$ pés^3 de metano à pressão atmosférica e 25 °C são oxidados em metanol. (a) Que volume de metanol é formado se a densidade do CH_3OH é 0,791 g/mL? (b) Escreva equações químicas balanceadas das oxidações do metano e do metanol em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. Calcule a variação de entalpia total da combustão completa dos $10{,}7 \times 10^9$ pés^3 de metano que acabamos de descrever e da combustão completa da quantidade equivalente de metanol, como calculado no item (a). (c) O metano, quando liquefeito, tem densidade de 0,466 g/mL; a densidade do metanol a 25 °C é 0,791 g/mL. Compare a variação de entalpia durante a combustão de uma unidade de volume de metano líquido e de metanol líquido. Do ponto de vista da produção de energia, qual substância tem a maior entalpia de combustão por unidade de volume?

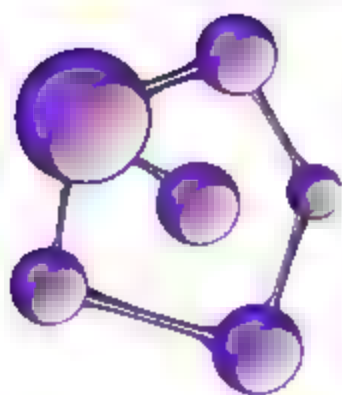
[10.127] O pentafluoreto de iodo gasoso, IF_5, pode ser preparado pela reação entre o iodo sólido e o flúor gasoso:

$$I_2(s) + 5\,F_2(g) \longrightarrow 2\,IF_5(g)$$

Um balão de 5,00 L que contém 10,0 g de I_2 é preenchido com 10,0 g de F_2, e a reação ocorre até que um dos reagentes tenha sido totalmente consumido. Depois que a reação está completa, a temperatura no balão é de 125 °C. (a) Qual é a pressão parcial do IF_5 no balão? (b) Qual é a fração molar do IF_5 no balão? (c) Represente a estrutura de Lewis do IF_5. (d) Qual é a massa total dos reagentes e produtos no balão?

[10.128] Uma amostra de 6,53 g de uma mistura de carbonato de magnésio e carbonato de cálcio é tratada com ácido clorídrico em excesso. A reação resultante produz 1,72 L de gás dióxido de carbono a 28 °C e pressão de 743 torr. (a) Escreva equações químicas balanceadas para as reações que ocorrem entre o ácido clorídrico e cada componente da mistura. (b) Calcule a quantidade de matéria total de dióxido de carbono formada a partir dessas reações. (c) Partindo do princípio de que as reações estão completas, calcule a percentagem em massa de carbonato de magnésio na mistura.

ELABORE UM EXPERIMENTO

Você recebe um cilindro com um gás nobre desconhecido, não radioativo e é encarregado de determinar a sua massa molar e usar esse valor para identificar o gás. As ferramentas disponíveis são vários balões de mylar vazios, que são aproximadamente do tamanho de uma laranja grande quando inflados (gases se difundem pelo mylar muito mais lentamente do que nos balões de látex convencionais), uma balança analítica e três béqueres de vidro graduados de tamanhos diferentes (100 mL, 500 mL e 2 L). (a) Quantos algarismos significativos seriam necessários para determinar a massa molar e identificar o gás? (b) Proponha um experimento ou uma série de experimentos que permita que você determine a massa molar do gás desconhecido. Descreva as ferramentas, os cálculos e as suposições que você precisa usar. (c) Se você tivesse acesso a uma gama mais ampla de instrumentos analíticos, descreva uma maneira alternativa de identificar o gás, usando qualquer método experimental que você aprendeu nos capítulos anteriores.

LÍQUIDOS E FORÇAS INTERMOLECULARES

O lótus indiano é uma planta que cresce em ambientes aquáticos. Para se desenvolver nesse meio, a superfície de uma folha de lótus é altamente repelente à água. Os cientistas chamam superfícies com essa propriedade de "super-hidrofóbicas". A característica super-hidrofóbica da folha de lótus a permite flutuar na água, e também faz com que a água que cai sobre ela forme gotas e role para fora. Quando isso acontece, as gotas de água coletam a sujeira, mantendo a folha limpa; isso também ocorre em lagoas e lagos arenosos nos quais as plantas de lótus tendem a crescer. Por causa de suas propriedades autolimpantes, o lótus é considerado um símbolo de pureza em muitas culturas orientais.

Que forças fazem com que a folha de lótus consiga repelir a água de maneira tão eficiente? Embora a característica autolimpante dessa planta seja conhecida há milênios, o efeito não foi totalmente compreendido até os anos de 1970, quando as imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram a superfície altamente rugosa (Figura 11.1) da folha do lótus. A superfície rugosa ajuda a minimizar o contato entre água e folha.

Outro fator importante que contribui para a característica autolimpante da planta é o contraste entre a composição molecular da folha e da água. A folha é revestida por moléculas de hidrocarbonetos, que não são atraídas pelas moléculas de água. Como resultado, as moléculas de água tendem a ficar circundadas por outras moléculas de água, minimizando, assim, seu contato com a superfície.

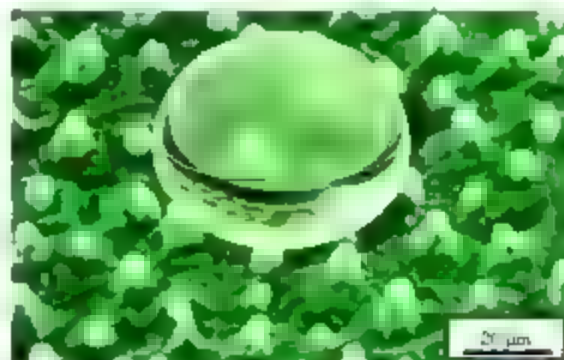



Figura 11.1 Visão microscópica de uma gota de água na superfície de uma folha de lótus.

O QUE VEREMOS

11.1 | Comparação molecular entre gases, líquidos e sólidos Começaremos comparando sólidos, líquidos e gases de um ponto de vista molecular. Essa comparação revela o papel importante que a *temperatura* e as *forças intermoleculares* desempenham quando determinamos o estado físico de uma substância.

11.2 | Forças intermoleculares Em seguida, examinaremos quatro forças intermoleculares: *forças de dispersão, forças dipolo–dipolo, ligações de hidrogênio* e *forças íon–dipolo*.

11.3 | Principais propriedades dos líquidos Aprenderemos que a natureza e a magnitude das forças intermoleculares entre as moléculas são responsáveis, em grande parte, por muitas propriedades dos líquidos, incluindo *viscosidade* e *tensão superficial*.

11.4 | Mudanças de fase Exploraremos as *mudanças de fases* — as transições da matéria entre os estados gasoso, líquido e sólido — e suas energias associadas.

11.5 | Pressão de vapor Examinaremos o *equilíbrio dinâmico* existente entre um líquido e sua fase gasosa, introduzindo assim o conceito de *pressão de vapor*.

11.6 | Diagramas de fases Aprenderemos a ler *diagramas de fases*, isto é, representações gráficas do equilíbrio entre as fases gasosa, líquida e sólida.

11.7 | Cristais líquidos Analisaremos substâncias que assumem uma fase líquida cristalina, representando uma fase intermediária entre os estados sólido e líquido. Uma substância na fase líquida cristalina tem um pouco do ordenamento estrutural de um sólido e um pouco da liberdade de movimento de um líquido.

COMO AS FOLHAS DO LÓTUS são altamente repelentes à água, qualquer quantidade de água em uma folha forma gotas que minimizam o contato com a superfície da folha.

O efeito de lótus inspirou os cientistas a projetar superfícies hidrofóbicas para serem usadas em janelas autolimpantes e tecidos impermeáveis. Para entender o efeito de lótus e outros fenômenos que envolvem líquidos e sólidos, devemos compreender as **forças intermoleculares**, as forças que existem *entre* as moléculas. Somente a partir da compreensão da natureza e da intensidade dessas forças se pode entender como a composição e a estrutura de uma substância estão relacionadas às suas propriedades físicas no estado sólido ou líquido.

11.1 | COMPARAÇÃO MOLECULAR ENTRE GASES, LÍQUIDOS E SÓLIDOS

Conforme aprendemos no Capítulo 10, as moléculas de um gás encontram-se bem separadas e em um estado de movimento constante e caótico. Um dos princípios fundamentais da teoria cinético-molecular dos gases é a suposição de que podemos desprezar as interações entre as moléculas. (Seção 10.7) As propriedades de líquidos e sólidos são bem diferentes das propriedades dos gases, em grande parte porque as forças intermoleculares em líquidos e sólidos são mais fortes. Uma comparação entre as propriedades de gases, líquidos e sólidos pode ser vista na **Tabela 11.1**.

Nos líquidos, as forças de atração intermoleculares são intensas o suficiente para manter as partículas unidas. Assim, os líquidos são mais densos e menos compressíveis que os gases. Diferentemente dos gases, líquidos possuem um volume definido, independentemente do tamanho e do formato de seu recipiente. No entanto, as forças de atração em líquidos não são suficientemente intensas para impedir que as partículas se movam umas sobre as outras. Dessa forma, qualquer líquido pode ser vertido, de modo a assumir o mesmo formato do recipiente no qual está contido.

Em sólidos, as forças de atração intermoleculares são fortes o suficiente para manter as partículas unidas e com orientações praticamente fixas no espaço. Sólidos, assim como líquidos, não são muito compressíveis pois existe pouco espaço livre entre as partículas. Como as partículas de um sólido ou líquido se mantêm bem próximas umas das outras quando comparadas com as de um gás, frequentemente nos referimos aos sólidos e aos líquidos como *fases condensadas*. Estudaremos os sólidos mais detalhadamente no Capítulo 12. Por enquanto, basta saber que as partículas de um sólido não são livres para realizar movimentos com maior amplitude, fazendo com que os sólidos sejam rígidos.*

A **Figura 11.2** compara os três estados da matéria. *O estado de uma substância depende, em grande parte, do equilíbrio entre as energias cinéticas das partículas (átomos, moléculas ou íons) e as energias de atração interpartículas*, como resume a **Tabela 11.2**. As energias cinéticas, as quais dependem da temperatura, tendem a manter as partículas afastadas e em movimento. Já as atrações inter-partículas tendem a mantê-las unidas. Substâncias gasosas à temperatura ambiente apresentam atrações inter-partículas mais fracas que as líquidas; já substâncias líquidas têm atrações inter-partículas mais fracas que as sólidas. Os diferentes estados da matéria adotados pelos halogênios à temperatura ambiente — o iodo é um sólido, o bromo é um líquido, o cloro é um gás — são uma consequência direta da diminuição da intensidade das forças intermoleculares quando vamos de I_2 para Br_2 e para Cl_2.

Podemos mudar uma substância de um estado para outro, aquecendo-a ou resfriando-a, alterando a energia cinética média das partículas. O NaCl, por exemplo, é um sólido à temperatura ambiente, funde a 1.074 K e entra em ebulição a 1.686 K sob pressão de 1 atm, e o Cl_2, é um gás à temperatura ambiente, se liquefaz a 239 K e se solidifica

Tabela 11.1 Algumas propriedades características dos estados da matéria.

Gás	Assume tanto o volume quanto o formato do recipiente Expande-se para preencher todo o recipiente É compressível Flui facilmente Difunde rapidamente
Líquido	Assume parcialmente o formato do recipiente que ocupa Não se expande para preencher o recipiente É praticamente incompressível Flui facilmente Difunde lentamente
Sólido	Conserva o seu próprio volume e formato Não se expande para preencher o recipiente É praticamente incompressível Não flui Difunde muito lentamente

* Os átomos de um sólido são capazes de vibrar sem sair do lugar. À medida que a temperatura aumenta, o movimento vibracional do sólido aumenta.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Você espera que o valor da densidade de determinada substância no estado líquido esteja mais próximo do valor da densidade dessa mesma substância no estado gasoso ou no estado sólido?

Figura 11.2 Gases, líquidos e sólidos. O cloro, o bromo e o iodo são formados por moléculas diatômicas, sendo o resultado de ligações covalentes. No entanto, em razão de diferenças na intensidade das forças intermoleculares, eles são encontrados em três estados diferentes à temperatura ambiente e pressão padrão. Cl_2 gasoso, Br_2 líquido, I_2 sólido.

a 172 K sob pressão de 1 atm. À medida que a temperatura de um gás diminui, a energia cinética média de suas partículas diminui, permitindo que as atrações entre elas, em um primeiro momento, unam as partículas, formando um líquido, e, em seguida, praticamente fixe-as, formando um sólido. Aumentar a pressão de um gás também pode ocasionar transformações de gases a líquidos e a sólidos; isso acontece porque o aumento da pressão une ainda mais as moléculas, tornando as forças intermoleculares mais eficientes. Por exemplo, o propano (C_3H_8) é um gás à temperatura ambiente e sob pressão de 1 atm, enquanto o propano liquefeito (PL) é um líquido à temperatura ambiente, porque é armazenado sob uma pressão muito maior.

Tabela 11.2 Comparação de energias cinéticas e energias de atrações em estados da matéria.

Gás	Energias cinéticas >> energias de atração
Líquido	Energias cinéticas comparáveis e energias de atração
Sólido	Energias de atração >> energias cinéticas

11.2 | FORÇAS INTERMOLECULARES

As intensidades das forças *intermoleculares* variam bastante, mas geralmente são mais fracas que as forças *intramoleculares* — iônicas, metálicas ou covalentes (**Figura 11.3**). Assim, é necessário menos energia para vaporizar um líquido ou fundir um sólido do que para romper ligações covalentes. Por exemplo, são necessários apenas 16 kJ/mol para superar as atrações intermoleculares no

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como a distância H–Cl, representada pela linha pontilhada vermelha, pode ser comparada à distância H–Cl dentro da molécula de HCl?

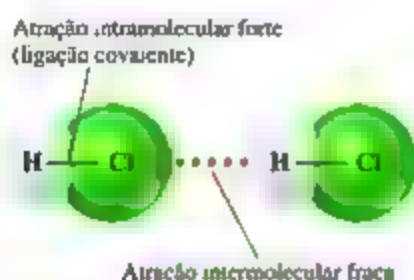



Figura 11.3 Interações intermoleculares e intramoleculares.

HCl líquido, a fim de vaporizá-lo. Por outro lado, a energia necessária para quebrar a ligação covalente no HCl é de 431 kJ/mol. Assim, quando uma substância molecular como o HCl muda do estado sólido para o líquido e, depois, para o gasoso, as moléculas se mantêm intactas.

Muitas propriedades dos líquidos, incluindo *pontos de ebulição*, refletem a intensidade das forças intermoleculares. Um líquido entra em ebulição quando bolhas de vapor se formam dentro dele. As moléculas do líquido devem superar suas forças de atração para se separar e formar um vapor. Quanto mais intensas são as forças de atração, maior será a temperatura para o líquido entrar em ebulição. Do mesmo modo, os *pontos de fusão* de sólidos aumentam à medida que a intensidade das forças intermoleculares aumenta. De acordo com a **Tabela 11.3**, os pontos de fusão e ebulição de substâncias, as quais as partículas são mantidas unidas por ligações químicas, tendem a ser mais elevados que os das substâncias em que as partículas são mantidas unidas por forças intermoleculares.

Reflita

Qual a composição das bolhas formadas quando a água entra em ebulição?

Existem três tipos de atrações intermoleculares entre moléculas eletronicamente neutras: forças de dispersão, atrações dipolo–dipolo e ligações de hidrogênio. Juntas, as duas primeiras são chamadas de forças de *van der Waals*, por causa de Johannes van der Waals, que desenvolveu uma equação que previa o desvio dos gases do comportamento ideal. (Seção 10.9) Outro tipo de força de atração, a força íon–dipolo, é importante em soluções.

Todas as interações intermoleculares são de caráter eletrostático, envolvendo atrações entre espécies com cargas positivas e negativas, assim como as ligações iônicas. (Seção 8.2) Por que, então, as forças intermoleculares são mais fracas do que as ligações iônicas? Lembre-se da Equação 8.4, a qual determina que interações eletrostáticas ficam mais fortes à medida que a magnitude das cargas aumenta e ficam mais fracas à medida que a distância entre as cargas aumenta. As cargas responsáveis pelas forças intermoleculares costumam ser menores do que as cargas em compostos iônicos. Por exemplo, a partir do seu momento de dipolo é possível estimar cargas de +0,178 e −0,178 para as extremidades do hidrogênio e do cloro da molécula de HCl, respectivamente (ver *Exercício resolvido 8.5*). Além disso, as distâncias entre as moléculas são, em geral, maiores que as distâncias entre os átomos unidos por ligações químicas.

FORÇAS DE DISPERSÃO

Você pode pensar que não haveria interações eletrostáticas entre átomos e/ou moléculas eletronicamente neutros, ou apolares. No entanto, algum tipo de interação atrativa deve existir, pois gases apolares a exemplo do hélio, do argônio e do nitrogênio podem se liquefazer. Fritz London, um físico germano-americano, sugeriu pela primeira vez, em 1930, qual seria a origem dessa atração. London reconheceu que o movimento dos elétrons em um átomo ou em uma molécula poderia criar um momento de dipolo *instantâneo*, ou momentâneo.

Em um conjunto de átomos de hélio, por exemplo, a distribuição *média* dos elétrons ao redor de cada núcleo é esfericamente simétrica, como mostra a **Figura 11.4(a)**. Os átomos são apolares e, por isso, não possuem momento de dipolo permanente. No entanto, a distribuição *instantânea* dos elétrons pode ser diferente da distribuição

Tabela 11.3 Pontos de fusão e ebulição de substâncias representativas.

Força que une as partículas	Substância	Ponto de fusão (K)	Ponto de ebulição (K)
Ligações químicas			
Ligações iônicas	Fluoreto de lítio (LiF)	1.118	1.949
Ligações metálicas	Berílio (Be)	1.560	2.742
Ligações covalentes	Diamante (C)	3.800	4.300
Forças intermoleculares			
Força de dispersão	Nitrogênio (N_2)	63	77
Força dipolo–dipolo	Cloreto de hidrogênio (HCl)	158	188
Ligação de hidrogênio	Fluoreto de hidrogênio (HF)	190	293

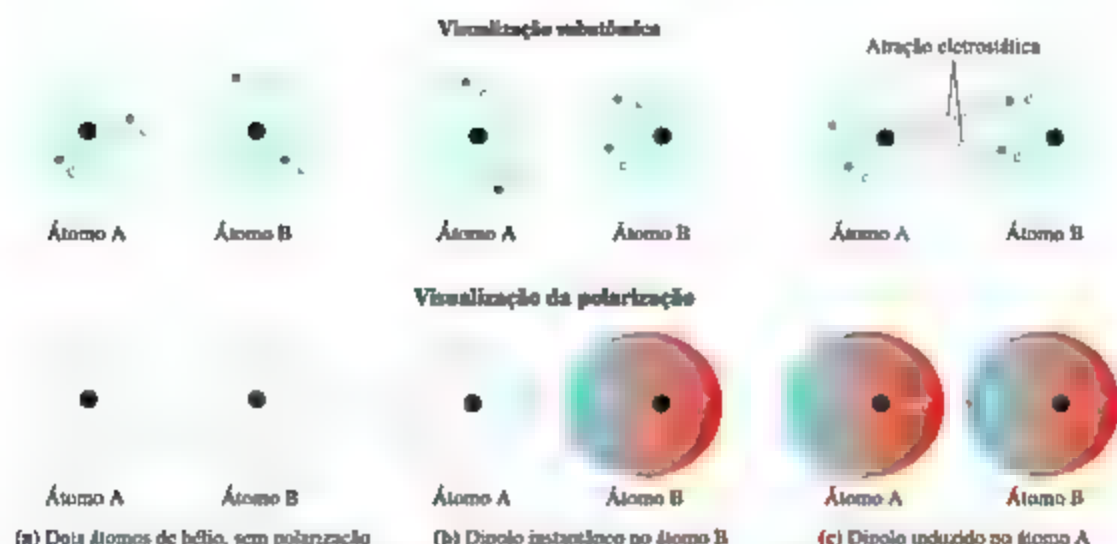



Figura 11.4 Forças de dispersão. Representações da distribuição de carga em dois átomos de hélio em três momentos distintos.

média. Se pudéssemos congelar o movimento dos elétrons em qualquer instante, ambos os elétrons poderiam estar em um lado do núcleo. Nesse instante, o átomo teria um momento de dipolo instantâneo, conforme a Figura 11.4(b). Os movimentos dos elétrons em um átomo influenciam os movimentos dos elétrons em seus átomos vizinhos. O dipolo instantâneo de um átomo pode induzir um dipolo instantâneo em um átomo adjacente, fazendo com que os átomos se atraiam mutuamente, conforme ilustrado pela Figura 11.4(c). Essa interação atrativa é chamada de **força de dispersão** (ou *força de dispersão de London*, em alguns textos). Ela é significativa apenas quando as moléculas estão muito próximas.

A intensidade da força de dispersão depende da facilidade com que a distribuição de carga em uma molécula pode ser deformada para induzir um dipolo instantâneo. A facilidade com que a distribuição de carga é deformada chama-se **polarizabilidade** da molécula. Podemos pensar na polarizabilidade de uma molécula como uma medida da "maciez" de sua nuvem eletrônica: quanto maior a polarizabilidade, mais facilmente a nuvem eletrônica pode ser deformada, resultando em um dipolo instantâneo. Portanto, moléculas mais polarizáveis têm forças de dispersão maiores.

Em geral, a polarizabilidade aumenta à medida que o número de elétrons de um átomo ou de uma molécula também aumenta. Portanto, a intensidade das forças de dispersão tende a aumentar com o aumento do tamanho do átomo ou da molécula. Como o tamanho e a massa da molécula geralmente são proporcionais, as *forças de dispersão tendem a ter sua intensidade aumentada com o aumento da massa molecular*. Podemos ver isso nos pontos de ebulição dos halogênios e dos gases nobres (**Figura 11.5**), em que

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que, em cada período, o ponto de ebulição do halogênio é mais elevado que o do gás nobre?

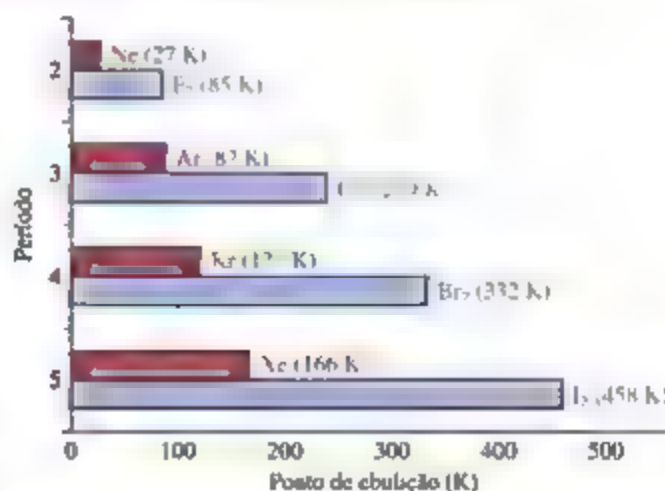



Figura 11.5 Pontos de ebulição dos halogênios e dos gases nobres. O gráfico mostra a forma como os pontos de ebulição aumentam em razão das forças de dispersão mais intensas à medida que a massa molecular aumenta.

as forças de dispersão são as únicas forças intermoleculares atuando. Em ambos os grupos, a massa molecular aumenta à medida que descemos na tabela periódica. As massas moleculares mais altas se traduzem em forças de dispersão mais fortes, o que, por sua vez, levam a pontos de ebulição mais altos.

Reflita

Disponha as substâncias CCl_4, CBr_4 e CH_4 em ordem crescente de ponto de ebulição.

O formato das moléculas também influencia a magnitude das forças de dispersão. Por exemplo, o *n*-pentano* e o neopentano (**Figura 11.6**) têm a mesma fórmula molecular (C_5H_{12}), no entanto, o ponto de ebulição do *n*-pentano é cerca de 27 K mais elevado que o do neopentano. A diferença pode ser atribuída aos formatos das duas moléculas, que não são iguais. A atração intermolecular é maior para o *n*-pentano, pois o contato pode ocorrer ao longo de toda a molécula, que é formada por cadeias longas e cilindricamente simétricas. Por sua vez, ocorre menos contato entre as moléculas de neopentano, que são mais compactas e quase esféricas.

Figura 11.6 O formato da molécula afeta a atração intermolecular. Moléculas de *n*-pentano têm mais contato umas com as outras do que as moléculas de neopentano. Assim, o *n*-pentano tem forças de atração intermoleculares mais intensas e, portanto, um ponto de ebulição mais elevado.

FORÇAS DIPOLO–DIPOLO

A presença de um momento de dipolo permanente em moléculas polares origina as **forças dipolo–dipolo**. Essas forças surgem de atrações eletrostáticas entre a extremidade parcialmente positiva de uma molécula e a extremidade parcialmente negativa de uma molécula vizinha. Repulsões também podem ocorrer quando as extremidades positivas (ou negativas) de duas moléculas estão muito próximas. Assim como as forças de dispersão, as forças dipolo–dipolo somente são significativas quando as moléculas estão muito próximas.

Para entender o efeito das forças dipolo–dipolo, vamos comparar os pontos de ebulição de dois compostos de peso molecular semelhante: acetonitrila (CH_3CN, massa molecular 41 *uma*, pe 355 K) e propano ($CH_3CH_2CH_3$, massa molecular 44 *uma*, pe 231 K). A acetonitrila é uma molécula polar, com um momento de dipolo igual a 3,9 D, de modo que as forças dipolo–dipolo estão presentes. No entanto, o propano é essencialmente apolar. Isso significa que as forças dipolo–dipolo estão ausentes. Como a acetonitrila e o propano apresentam massas moleculares semelhantes, as forças de dispersão também são semelhantes nas duas moléculas. Portanto, o ponto de ebulição mais elevado da acetonitrila pode ser atribuído às forças dipolo–dipolo.

Para entender melhor essas forças, considere como as moléculas de CH_3CN se empacotam nos estados sólido e líquido. No sólido [**Figura 11.7(a)**], as moléculas se organizam de forma que a carga negativa do nitrogênio de cada molécula fica próxima das cargas positivas dos $-CH_3$ vizinhos. No líquido [Figura 11.7(b)], as moléculas se deslocam livremente, umas em relação às outras, e a sua disposição torna-se mais desordenada. Isso significa que, a qualquer instante, as interações dipolo–dipolo, tanto as de atração quanto as de repulsão, estarão presentes. No entanto, existem mais interações de atração do que de repulsão, assim como também há moléculas que se atraem e passam mais tempo perto umas das outras do que moléculas que se repelem. O efeito global é uma atração efetiva forte o suficiente para evitar que as moléculas no CH_3CN líquido se distanciem, formando um gás.

Para moléculas com mais ou menos a mesma massa e tamanhos iguais, as atrações intermoleculares ficam mais intensas com o aumento da polaridade, tendência que vemos na **Figura 11.8**. Observe como o ponto de ebulição aumenta à medida que o momento de dipolo aumenta.

* O *n*, no *n*-pentano, refere-se à abreviação da palavra *normal*. Um hidrocarboneto normal é aquele em que os átomos de carbono estão dispostos em uma cadeia linear. (Seção 2.9)

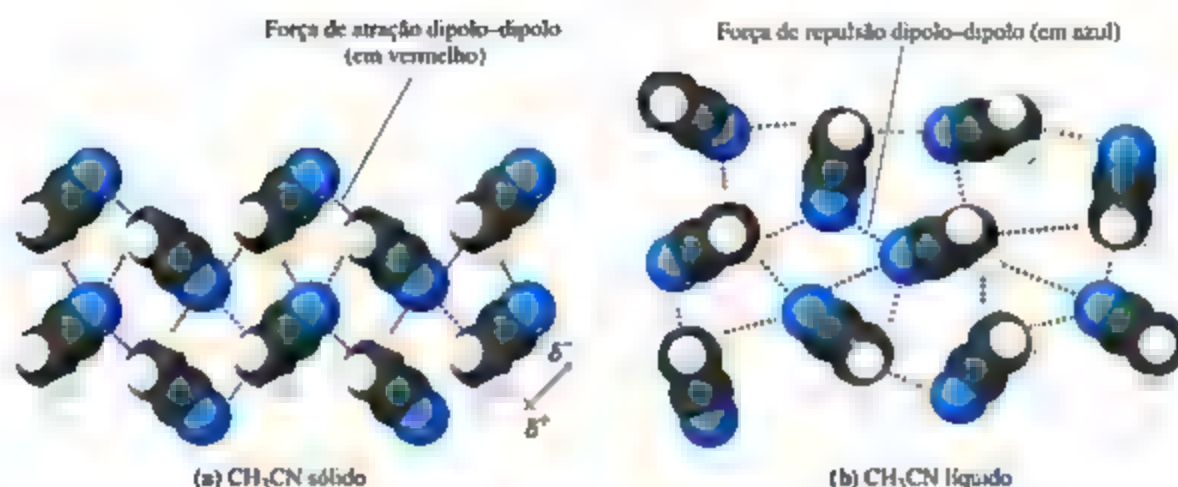



Figura 11.7 Interações dipolo–dipolo. As interações dipolo–dipolo no **(a)** CH_3CN cristalino e **(b)** CH_3CN líquido.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Da esquerda para a direita, as forças de dispersão ficam mais intensas, mais fracas ou mais ou menos iguais nas moléculas mostradas a seguir?

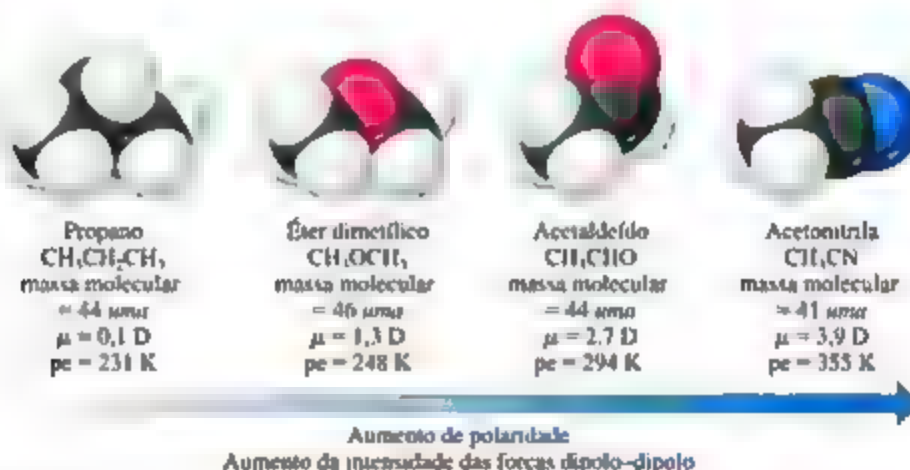



Figura 11.8 Massas moleculares, momentos de dipolo e pontos de ebulição de várias substâncias orgânicas simples.

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

A **Figura 11.9** mostra os pontos de ebulição de compostos binários que se formam entre o hidrogênio e os elementos dos grupos 4A a 7A. Os pontos de ebulição dos compostos que apresentam elementos do grupo 4A (CH_4 até SnH_4, todos apolares) aumentam sistematicamente à medida que descemos no grupo. Essa é a tendência esperada porque a polarizabilidade e, portanto, as forças de dispersão geralmente aumentam à medida que o peso molecular também aumenta. Os membros mais pesados dos grupos 5A, 6A e 7A seguem a mesma tendência, mas o NH_3, o H_2O e o HF têm pontos de ebulição muito mais elevados que o esperado. Na verdade, esses três compostos apresentam outras características que os distinguem das demais substâncias de massa molecular e polaridade semelhantes. Por exemplo, a água tem ponto de fusão, calor específico e calor de vaporização elevados. Cada uma dessas propriedades indica que as forças intermoleculares são anormalmente fortes.

As fortes atrações intermoleculares no HF, no H_2O e no NH_3 resultam das *ligações de hidrogênio*. *Uma **ligação de hidrogênio** é a atração entre um átomo de hidrogênio ligado a um átomo altamente eletronegativo (geralmente F, O ou N) e um átomo pequeno eletronegativo em outra molécula ou grupo químico próximo*. Assim, ligações H—F, H—O ou H—N em uma molécula podem formar ligações de hidrogênio com um átomo de F, O ou N em outra molécula. Vários exemplos de ligações de hidrogênio são mostrados na **Figura 11.10**, incluindo a ligação de hidrogênio que existe entre o átomo de H

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que o ponto de ebulição do SiH_4 é mais alto que o do CH_4?

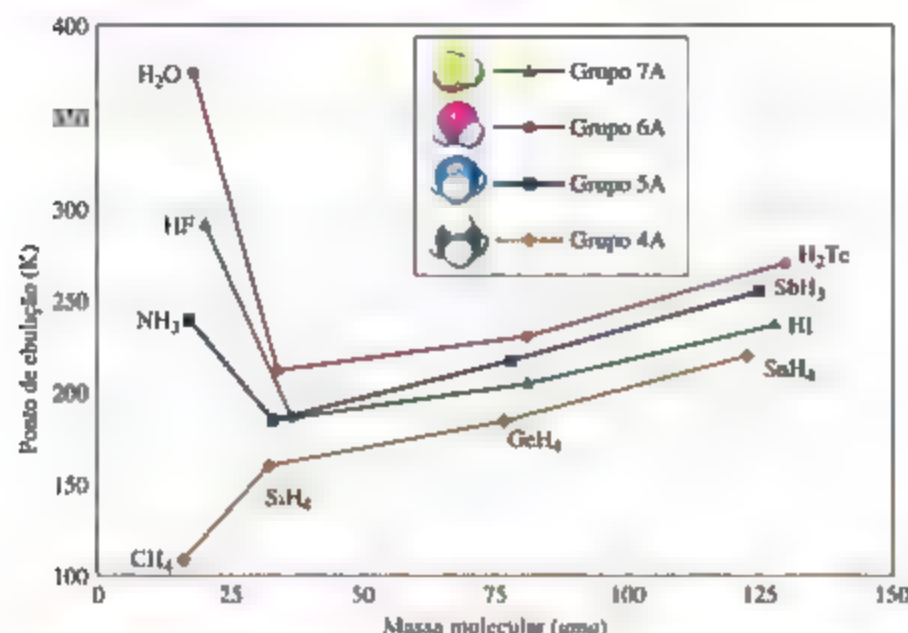



Figura 11.9 Pontos de ebulição dos hidretos covalentes dos elementos dos grupos 4A a 7A como uma função da massa molecular.

Para formar uma ligação de hidrogênio, o que o outro átomo (N, O ou F) que participa da ligação deve possuir?

Ligação covalente, *intra*molecular — Ligação de hidrogênio, *inter*molecular

H—Ö:·····H—Ö: (cada O também ligado a H)

H—F:·····H—F:

H—N:·····H—N: (cada N ligado a mais dois H)

H—N·····H—Ö: (N ligado a mais dois H; O ligado a H)

H—Ö:·····H—N: (O ligado a H; N ligado a mais dois H)

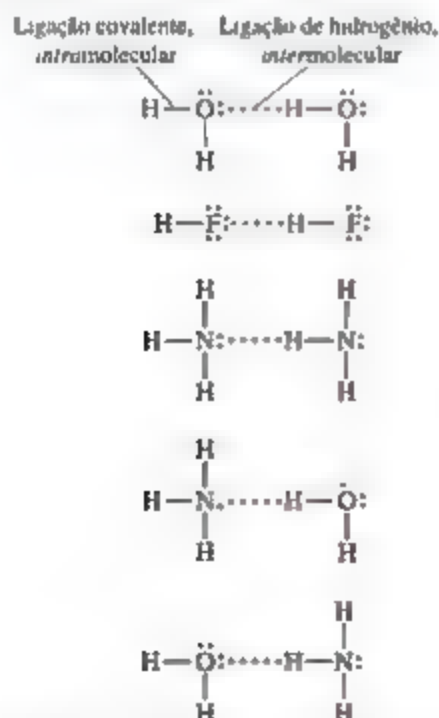
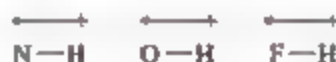



Figura 11.10 Ligação de hidrogênio. Ligações de hidrogênio podem ocorrer quando um átomo de H está ligado a um átomo de N, O ou F.

em uma molécula de H_2O e o átomo de oxigênio de uma molécula de H_2O adjacente. Observe que, em cada caso, o átomo de H, na ligação de hidrogênio, interage com um par de elétrons não ligantes.

As ligações de hidrogênio podem ser consideradas um tipo especial de atração dipolo–dipolo. Como o N, O e F são muito eletronegativos, uma ligação entre o hidrogênio e qualquer um desses elementos é bastante polar, com o hidrogênio na extremidade positiva (lembre-se de que o + à direita do símbolo de dipolo representa a extremidade positiva do dipolo):

N—H   O—H   F—H

O átomo de hidrogênio não tem elétrons internos. Assim, o lado positivo do dipolo apresenta a carga concentrada do núcleo do hidrogênio. Essa carga positiva é atraída para a carga negativa de um átomo eletronegativo de uma molécula próxima. Uma vez que o hidrogênio pobre em elétrons é muito pequeno, ele pode se aproximar de um átomo eletronegativo e, assim, interagir fortemente com ele.

As energias das ligações de hidrogênio variam aproximadamente entre 5 e 25 kJ/mol, embora haja exemplos isolados de energias de ligação de hidrogênio próximas a 100 kJ/mol. Assim, as ligações de hidrogênio costumam ser mais fracas que as ligações covalentes, que possuem entalpias de ligação de 150–1.100 kJ/mol (ver Tabela 8.4). No entanto, como as ligações de hidrogênio são geralmente mais fortes que as forças dipolo–dipolo ou as

EXERCÍCIO RESOLVIDO 11.[illegible]

Identificação de substâncias que podem formar ligações de hidrogênio

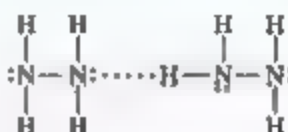
Em qual das substâncias a seguir a ligação de hidrogênio provavelmente desempenharia um papel importante na determinação das propriedades físicas: metano (CH_4), hidrazina (H_2NNH_2), fluoreto de metila (CH_3F) ou sulfeto de hidrogênio (H_2S)?

SOLUÇÃO

Analise Com base nas fórmulas químicas de quatro compostos, devemos prever se eles podem participar de ligações de hidrogênio. Todos os compostos contêm H, mas a ligação de hidrogênio geralmente ocorre apenas quando o hidrogênio forma uma ligação covalente com o N, o O ou o F.

Planeje Analisamos cada fórmula para avaliar se ela contém N, O ou F diretamente ligado ao H. Também é necessário que haja um par de elétrons não ligantes em um átomo eletronegativo (geralmente N, O ou F) em uma molécula próxima. Eles podem ser revelados por meio da representação da estrutura de Lewis da molécula.

Resolva Os critérios precedentes eliminam o CH_4 e o H_2S, que não contêm H ligado a N, O ou F. Eles também eliminam o CH_3F, cuja estrutura de Lewis mostra um átomo central de C rodeado por três átomos de H e um átomo de F. (O carbono sempre forma quatro ligações, enquanto o hidrogênio e o flúor formam uma ligação cada um.) Como a molécula contém uma ligação C–F e nenhuma ligação H–F, ela não forma ligações de hidrogênio. No caso do H_2NNH_2, no entanto, encontramos ligações N–H, e a estrutura de Lewis mostra um par de elétrons não ligantes em cada átomo de N, indicando que ligações de hidrogênio podem existir entre as moléculas:

```
  H    H             H    H
  |    |             |    |
 :N -- N: · · · · H -- N -- N:
  |    |                  |
  H    H                  H
```

Confira Embora geralmente possamos identificar as substâncias que apresentam ligação de hidrogênio pelo fato de conter N, O ou F ligado covalentemente a H, representar a estrutura de Lewis da interação é uma maneira de verificar se a previsão foi correta.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes substâncias é mais provavelmente um líquido à temperatura ambiente?
(a) Formaldeído, H_2CO; (b) fluorometano, CH_3F; (c) cianeto de hidrogênio, HCN; (d) peróxido de hidrogênio, H_2O_2; (e) sulfeto de hidrogênio, H_2S.

Para praticar: exercício 2

Em qual dessas substâncias uma ligação de hidrogênio significativa é possível: cloreto de metileno (CH_2Cl_2), fosfina (PH_3), cloramina (NH_2Cl), acetona (CH_3COCH_3)?

---

forças de dispersão, elas desempenham papéis importantes em muitos sistemas químicos, incluindo os de importância biológica. Por exemplo, ligações de hidrogênio ajudam a estabilizar as estruturas de proteínas e também são responsáveis pela maneira como o DNA é capaz de transmitir a informação genética.

Uma consequência notável das ligações de hidrogênio é vista na densidade da água em estado sólido (gelo) e líquido. Na maior parte das substâncias, as moléculas dos sólidos estão mais densamente compactadas do que as moléculas dos líquidos, fazendo com que a fase sólida seja mais densa que a fase líquida. Por outro lado, a densidade do gelo a 0 °C (0,917 g/mL) é menor do que a da água em estado líquido a 0 °C (1,00 g/mL), de modo que o gelo flutua na água em estado líquido.

A densidade mais baixa do gelo pode ser explicada em termos das ligações de hidrogênio. No gelo, as moléculas de H_2O assumem um arranjo ordenado e aberto, mostrado na **Figura 11.11**. Essa disposição otimiza ligações de hidrogênio entre as moléculas, uma vez que cada molécula de H_2O forma ligações de hidrogênio com quatro moléculas de H_2O vizinhas. Essas ligações de hidrogênio, no entanto, criam as cavidades vistas na imagem central da Figura 11.11. Quando o gelo derrete, os movimentos das moléculas fazem com que a estrutura entre em colapso. A ligação de hidrogênio nos líquidos é mais aleatória do que nos sólidos, mas é suficientemente forte para manter as moléculas próximas umas das outras. Consequentemente, a água líquida tem uma estrutura mais densa que o gelo, o que significa que uma dada massa de água ocupa um volume menor que a mesma massa de gelo.

A expansão da água durante o congelamento (**Figura 11.12**) é responsável por muitos fenômenos a que não damos a devida importância. Por exemplo, ela faz com que *icebergs* flutuem e tubulações de água estourem no clima frio. A menor densidade do gelo em relação à água líquida também afeta profundamente a vida na Terra. Como o gelo flutua, ele cobre a parte superior da água quando um lago congela, isolando a água. Se o gelo fosse mais denso que a água, o gelo formado na superfície de um lago afundaria, e o lago poderia congelar. A maior parte da vida aquática não poderia sobreviver nessas condições.

Reflita

Qual é o principal tipo de interação atrativa que deve ser superado para que a água evapore?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o ângulo de ligação H–O · · · H aproximado no gelo, em que H–O é a ligação covalente e O · · · H, a ligação de hidrogênio?

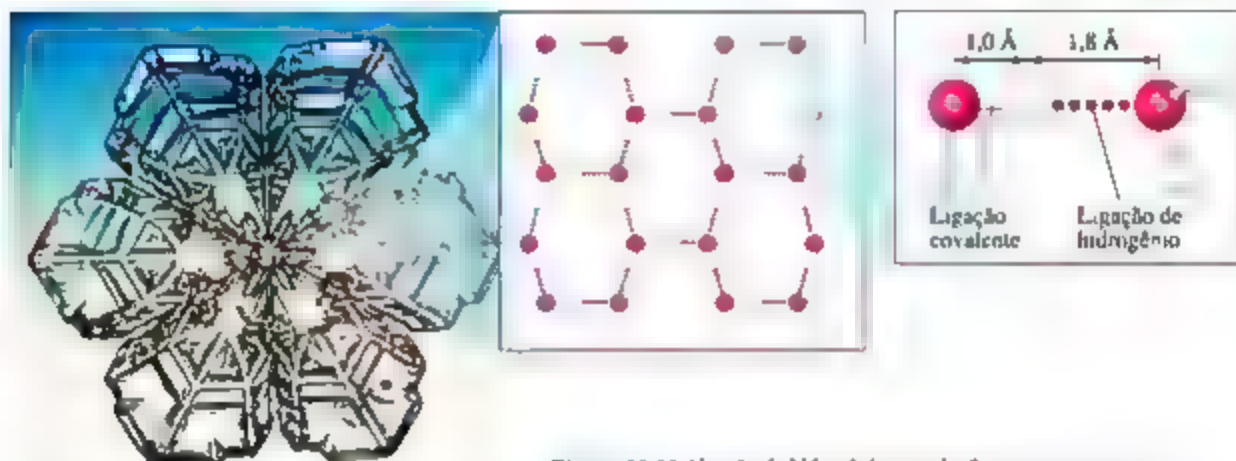



Figura 11.11 Ligação de hidrogênio no gelo. Os canais vazios na estrutura do gelo tornam a água sólida menos densa do que a água líquida.

Figura 11.12 Expansão da água durante o congelamento.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que a extremidade do O da molécula de H_2O aponta para o íon Na^+?

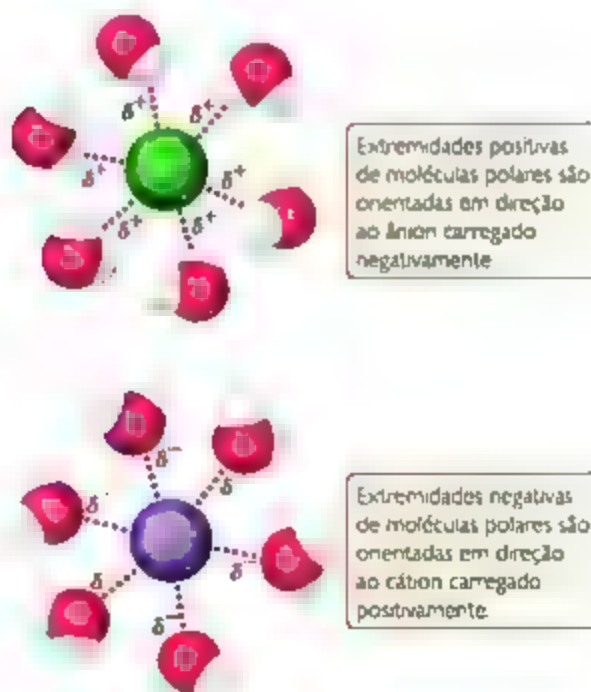



Figura 11.13 Forças íon–dipolo.

FORÇAS ÍON–DIPOLO

Uma **força íon–dipolo** existe entre um íon e uma molécula polar (**Figura 11.13**). Os cátions são atraídos para a extremidade negativa de um dipolo, e os ânions, para a extremidade positiva. A magnitude da atração aumenta à medida que a carga iônica ou a magnitude do momento de dipolo aumenta. Forças íon–dipolo são especialmente importantes para soluções de substâncias iônicas em líquidos polares, como uma solução de NaCl em água. ∞ (Seção 4.1)

Reflita

Em que mistura você espera encontrar forças íon–dipolo entre o soluto e o solvente: CH_3OH em água ou $Ca(NO_3)_2$ em água?

COMPARAÇÃO DE FORÇAS INTERMOLECULARES

Podemos identificar as forças intermoleculares que atuam em uma substância considerando sua composição e estrutura. *As forças de dispersão são encontradas em todas as substâncias*. A intensidade dessas forças de atração aumenta conforme o peso molecular aumenta e depende do formato das moléculas. Com moléculas polares, as forças dipolo–dipolo também estão atuando, mas elas costumam contribuir menos para a atração intermolecular total do que as forças de dispersão. Por exemplo, no HCl líquido, estima-se que as forças de dispersão sejam responsáveis por mais de 80% do total de atração entre as moléculas; já as atrações dipolo–dipolo representam o restante. As ligações de hidrogênio, quando presentes, contribuem significativamente para a interação intermolecular total.

Em geral, as energias associadas com as forças de dispersão são de 0,1–30 kJ/mol. Essa grande variação reflete a ampla variação das polarizabilidades das moléculas. Por comparação, as energias associadas às forças dipolo-dipolo e às ligações de hidrogênio são de aproximadamente 2–15 kJ/mol e 10–40 kJ/mol, respectivamente. As forças íon–dipolo tendem a ser mais intensas do que as forças intermoleculares já mencionadas, com energias em geral superiores a 50 kJ/mol. Todas essas interações são consideravelmente mais fracas do que ligações covalentes e iônicas, com energias na faixa de centenas de quilojoules por mol.

Ao comparar as forças relativas das atrações intermoleculares, considere as seguintes generalizações:

1. **Quando as moléculas de duas substâncias têm massas moleculares e formatos comparáveis, as forças de dispersão são aproximadamente iguais nessas substâncias.** As diferenças nas magnitudes das forças intermoleculares resultam das diferenças nas forças das atrações dipolo–dipolo. As forças intermoleculares ficam mais fortes à medida que a polaridade da molécula aumenta, e essas moléculas capazes de fazer ligações de hidrogênio apresentam as interações mais fortes.
2. **Quando as moléculas de duas substâncias são muito diferentes com relação às suas massas moleculares e não há nenhuma ligação de hidrogênio, as forças de dispersão tendem a determinar qual substância tem as atrações intermoleculares mais fortes.** As forças de atração intermoleculares geralmente são mais fortes na substância com a maior massa molecular.

A **Figura 11.14** apresenta um modo sistemático de identificar as forças intermoleculares em determinado sistema.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em que ponto deste fluxograma pode-se fazer uma distinção entre o SiH_4 e o SiH_2Br_2?

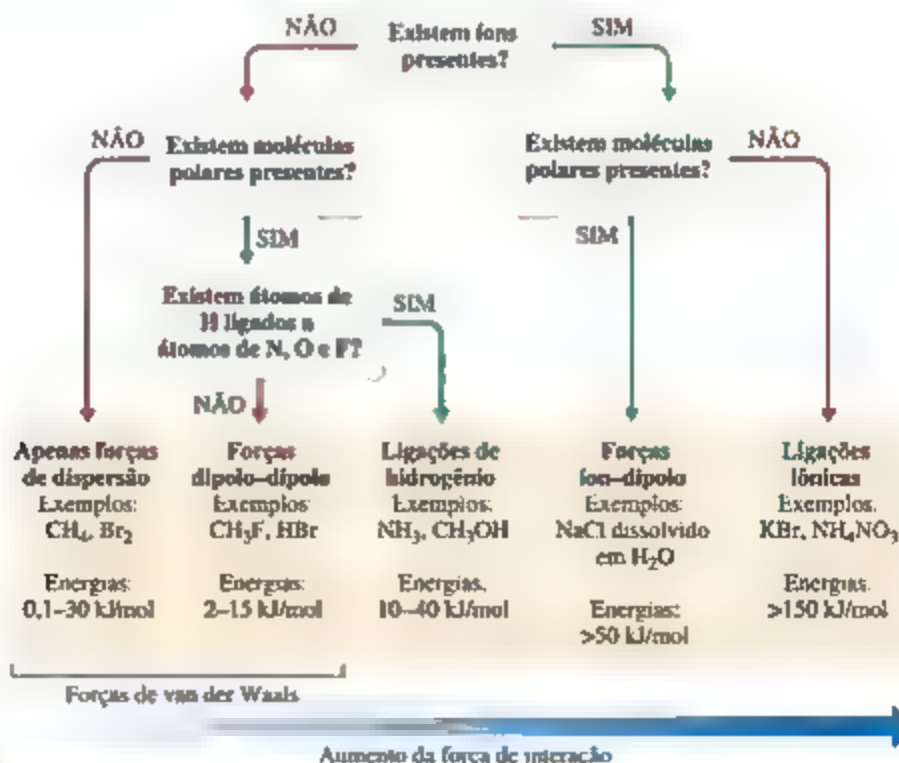



Figura 11.14 Fluxograma para determinar as forças intermoleculares. Vários tipos de forças intermoleculares podem estar atuando em uma determinada substância ou mistura. As forças de dispersão ocorrem em todas as substâncias.

É importante perceber que os efeitos de todas essas atrações são aditivos. Por exemplo, o ácido acético, CH_3COOH, e o 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, têm a mesma massa molecular, 60 *uma*, sendo ambos capazes de formar ligações de hidrogênio. No entanto, duas moléculas de ácido acético podem formar duas ligações de hidrogênio, enquanto duas moléculas de 1-propanol formam apenas uma ligação de hidrogênio (**Figura 11.15**). Assim, o ponto de ebulição do ácido acético é maior. Esses efeitos podem ser importantes, especialmente para moléculas grandes e muito polares, a exemplo das proteínas, que têm vários dipolos em suas superfícies. Essas moléculas podem ser mantidas unidas em solução em um grau surpreendentemente elevado em razão da presença de múltiplas atrações dipolo–dipolo.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 11.2

Determinação de tipos e forças relativas de atrações intermoleculares

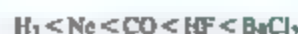
Disponha as substâncias $BaCl_2$, H_2, CO, HF e Ne em ordem crescente de ponto de ebulição.

SOLUÇÃO

Analise Devemos avaliar as forças intermoleculares nessas substâncias e usar essa informação para determinar os pontos de ebulição relativos.

Planeje Em parte, o ponto de ebulição depende das forças atrativas em cada uma das substâncias. Dessa forma, precisamos ordenar essas substâncias de acordo com as forças relativas dos diferentes tipos de atrações intermoleculares.

Resolva As forças de atração são mais fortes para substâncias iônicas do que para as moleculares, de modo que o $BaCl_2$ deve ter o ponto de ebulição mais alto. As forças intermoleculares das substâncias restantes dependem da massa molecular, da polaridade e das ligações de hidrogênio. As massas moleculares são H_2, 2; CO, 28; HF, 20; e Ne, 20. O ponto de ebulição do H_2 deve ser o menor, porque ele é apolar e tem a massa molecular mais baixa. As massas moleculares do CO, do HF e do Ne são semelhantes. Como o HF pode fazer ligações de hidrogênio, ele deve ter o ponto de ebulição mais alto dos três. Em seguida, vem o CO, que é ligeiramente polar e tem a maior massa molecular. Por fim, o Ne, que é apolar, deve ter o ponto de ebulição mais baixo dos três. A ordem crescente das substâncias com relação ao ponto de ebulição é, portanto:

$$H_2 < Ne < CO < HF < BaCl_2$$

Confira Os pontos de ebulição referidos são H_2, 20 K; Ne, 27 K; CO, 83 K; HF, 293 K; e $BaCl_2$, 1.813 K, o que está de acordo com a nossa previsão.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes alternativas representa as substâncias Ar, Cl_2, CH_4 e CH_3COOH organizadas em ordem crescente de força das atrações intermoleculares?

(a) $CH_4 < Ar < CH_3COOH < Cl_2$
(b) $Cl_2 < CH_3COOH < Ar < CH_4$
(c) $CH_4 < Ar < Cl_2 < CH_3COOH$
(d) $CH_3COOH < Cl_2 < Ar < CH_4$
(e) $Ar < Cl_2 < CH_4 < CH_3COOH$

Para praticar: exercício 2

(a) Identifique as atrações intermoleculares presentes nas seguintes substâncias, e (b) selecione as substâncias com o ponto de ebulição mais alto: CH_3CH_3, CH_3OH e CH_3CH_2OH.

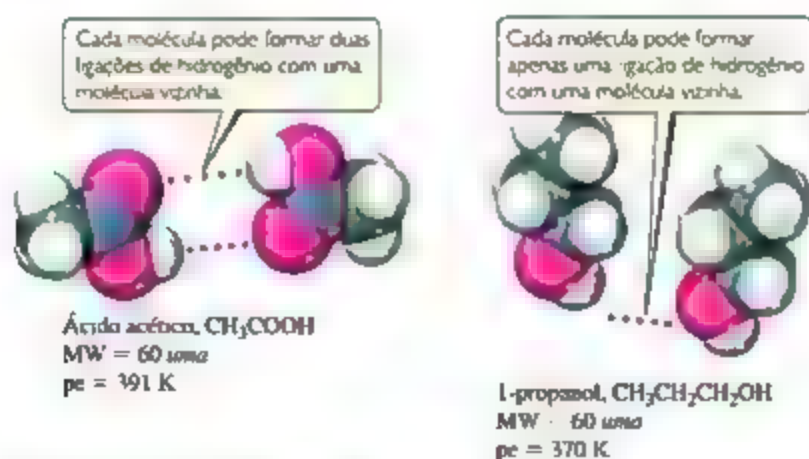



Figura 11.15 Ligações de hidrogênio no ácido acético e no 1-propanol. Quanto maior for o número de possíveis ligações de hidrogênio, mais fortemente unidas estarão as moléculas e, portanto, maior será o ponto de ebulição.

LÍQUIDOS IÔNICOS

As fortes atrações eletrostáticas entre cátions e ânions explicam o motivo de a maioria dos compostos iônicos ser sólidos à temperatura ambiente, com pontos de fusão e ebulição elevados. No entanto, o ponto de fusão de um composto iônico pode ser reduzido caso as cargas dos íons não sejam muito altas e a distância entre os íons seja suficientemente grande. Por exemplo, o ponto de fusão do NH_4NO_3, em que tanto o cátion quanto o ânion são íons poliatômicos grandes, é de 170 °C. Se o cátion amônio for substituído pelo cátion etilamônio, $CH_3CH_2NH_3^+$, que é bem maior, o ponto de fusão cairá para 12 °C, fazendo com que o nitrato de etilamônio permaneça líquido à temperatura ambiente. O nitrato de etilamônio é um exemplo de um *líquido iônico*: um sal que é líquido à temperatura ambiente.

O $CH_3CH_2NH_3^+$ não só é maior que o NH_4^+ como também é menos simétrico. Em geral, quanto maiores e mais irregulares forem os íons em uma substância iônica, maiores serão as chances de se formar um líquido iônico. Entre os cátions que formam líquidos iônicos, um dos mais utilizados é o cátion 1-butil-3-metilimidazólio (abreviado $bmim^+$, **Figura 11.16** e **Tabela 11.4**), que apresenta dois braços de comprimentos diferentes, saindo de um anel central de cinco átomos. Essa característica confere ao $bmim^+$ um formato irregular, evitando que as moléculas se condensem em um sólido.

Tabela 11.4 Ponto de fusão e temperatura de decomposição de quatro sais 1-butil-3-metilimidazólio ($bmim^+$).

Cátion	Ânion	Ponto de fusão (°C)	Temperatura de decomposição (°C)
$bmim^+$	Cl^-	41	254
$bmim^+$	I^-	−72	265
$bmim^+$	PF_6^-	10	349
$bmim^+$	BF_4^-	−81	403

Entre os ânions comumente encontrados em líquidos iônicos incluem-se o PF_6^-, o BF_4^- e os íons halogenetos.

Os líquidos iônicos possuem muitas propriedades úteis. Ao contrário da maioria dos líquidos moleculares, eles não são voláteis (isto é, não evaporam facilmente) e nem são inflamáveis, tendendo a permanecer no estado líquido em temperaturas de até aproximadamente 400 °C. Na maioria dos casos, grande parte das substâncias moleculares é líquida somente em temperaturas bem menores que 100 °C (Tabela 11.3). Como líquidos iônicos são bons solventes para diversas substâncias, eles têm sido usados em diversas reações e separações. Essas propriedades fazem com que eles sejam potenciais substitutos a solventes orgânicos voláteis em muitos processos industriais. Em relação aos solventes orgânicos tradicionais, os líquidos iônicos oferecem a promessa de menores volumes, manipulação mais segura e reuso mais fácil, reduzindo o impacto ambiental dos processos químicos industriais.

Exercícios relacionados: 11.31, 11.32, 11.82

cátion 1-butil-3-metilimidazólio ($bmim^+$) — Ânion PF_6^- — Ânion BF_4^-

Figura 11.16 Íons representativos encontrados em líquidos iônicos.

11.3 | PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS

As atrações intermoleculares que acabamos de discutir podem nos ajudar a entender as propriedades características dos líquidos. Nesta seção, vamos examinar três delas: viscosidade, tensão superficial e ação capilar.

VISCOSIDADE

Alguns líquidos, como o melaço e o óleo de motor, fluem lentamente; já a água e a gasolina fluem mais facilmente. A resistência de um líquido ao escoamento é chamada de **viscosidade**. Quanto maior for a viscosidade do líquido, mais lentamente ele irá escoar. A viscosidade pode ser medida pelo tempo que certa quantidade de líquido demora para escoar por um tubo vertical fino (**Figura 11.17**), ou pela velocidade com que esferas de aço caem pelo líquido. As bolas caem mais lentamente à medida que a viscosidade da substância aumenta.

A viscosidade está relacionada com a facilidade com que as moléculas do líquido se movem umas em relação às outras; depende, portanto, das forças de atração e se as formas e a flexibilidade das moléculas permitem que elas se emaranhem umas nas outras (por exemplo, moléculas longas podem ficar emaranhadas como o espaguete). Para uma série de compostos, a viscosidade aumenta com a massa molecular, conforme apresentado na **Tabela 11.5**. A unidade SI da viscosidade é kg/m-s.

Em toda e qualquer substância, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. O octano, por exemplo, tem viscosidade de $7{,}06 \times 10^{-4}$ kg/m-s a 0 °C e $4{,}33 \times 10^{-4}$ kg/m-s a 40 °C. Em temperaturas mais elevadas, a energia cinética média maior das moléculas supera as forças atrativas entre as moléculas.

TENSÃO SUPERFICIAL

A superfície da água se comporta como se tivesse um filme elástico, evidenciada pela capacidade que certos insetos têm de "caminhar" sobre a água. Esse comportamento é por causa de um desequilíbrio de forças intermoleculares na superfície do líquido. Como mostra a **Figura 11.18**, as moléculas no interior são atraídas igualmente em todas as direções, mas aquelas que estão na superfície experimentam uma força interna global. Essa força resultante tende a puxar as moléculas da superfície para o interior, reduzindo, assim, a área superficial e fazendo com que as moléculas da superfície se agrupem.

Figura 11.17 Comparação de viscosidades. A Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos (SAE) estabeleceu uma escala numérica para indicar a viscosidade do óleo de motor.

Tabela 11.5 Viscosidade de uma série de hidrocarbonetos a 20 °C.

Substância	Fórmula	Viscosidade (kg/m-s)
Hexano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$3{,}26 \times 10^{-4}$
Heptano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$4{,}09 \times 10^{-4}$
Octano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$5{,}42 \times 10^{-4}$
Nonano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$7{,}11 \times 10^{-4}$
Decano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$1{,}42 \times 10^{-3}$

Uma vez que as esferas têm a menor relação entre área superficial e volume, as gotas de água assumem uma forma quase esférica. Isso explica a tendência da água de "escorregar" quando entra em contato com uma superfície formada por moléculas apolares, assim como uma folha de lótus ou um carro recém-encerado.

Uma medida da força interna resultante que deve ser superada para expandir a área da superfície de um líquido é determinada pela sua tensão superficial. A **tensão superficial** é definida como a energia necessária para aumentar a área da superfície de um líquido por unidade de área. Por exemplo, a tensão superficial da água a 20 °C é $7{,}29 \times 10^{-2}$ J/m², ou seja, uma energia de $7{,}29 \times 10^{-2}$ J deve ser fornecida para aumentar a área superficial de uma dada quantidade de água por 1 m². A água tem uma tensão superficial alta em razão de suas fortes ligações de hidrogênio. A tensão superficial do mercúrio é ainda maior ($4{,}6 \times 10^{-1}$ J/m²) pois as ligações metálicas são ainda mais fortes entre os átomos de mercúrio.

Figura 11.18 Perspectiva molecular da tensão superficial. A alta tensão superficial da água impede que o inseto-jesus afunde.

Reflita

Como a viscosidade e a tensão superficial variam (a) quando a temperatura aumenta e (b) quando as forças intermoleculares de atração ficam mais intensas?

AÇÃO CAPILAR

As forças intermoleculares que ligam moléculas semelhantes, a exemplo da ligação de hidrogênio na água, são chamadas de *forças de coesão*. As forças intermoleculares que ligam uma substância a uma superfície são chamadas de *forças de adesão*. A água colocada em um tubo de vidro adere ao vidro, porque as forças de adesão entre a água e o vidro são maiores que as forças de coesão entre as moléculas de água. Portanto, a superfície da água curvada para cima, ou *menisco*, tem um formato de U (**Figura 11.19**). No entanto, para o mercúrio, a situação é oposta. Os seus átomos podem formar ligações uns com os outros, mas não com o vidro. Como resultado, as forças de coesão são mais fortes que as forças de adesão e o menisco apresenta formato de U invertido.

Quando um tubo de vidro de diâmetro pequeno, ou capilar, é colocado na água, esta sobe no tubo. A ascensão dos líquidos por tubos muito estreitos é chamada de **ação capilar**. As forças de adesão entre o líquido e as paredes do tubo tendem a aumentar a área superficial do líquido. Já a tensão superficial do líquido tende a reduzir a área, puxando, assim, o líquido para cima no tubo. O líquido sobe até que a força da gravidade que atua sobre ele se iguale às forças de adesão e coesão. Observamos a ação capilar em várias situações. Por exemplo, toalhas absorvem o líquido e tecidos sintéticos com a tecnologia "sempre-secos" removem o suor da pele por ação capilar. Nas plantas, a ação capilar também exerce um papel no transporte de água e nutrientes dissolvidos.

11.4 | MUDANÇAS DE FASE

A água líquida deixada descoberta em um copo evapora. Um cubo de gelo deixado em uma sala quente derrete rapidamente. CO_2 sólido (vendido como gelo seco) *sublima-se* à temperatura ambiente; ou seja, muda

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se a superfície interna de cada tubo estiver revestida com cera, o formato geral do menisco de água mudará? O formato geral do menisco de mercúrio mudará?

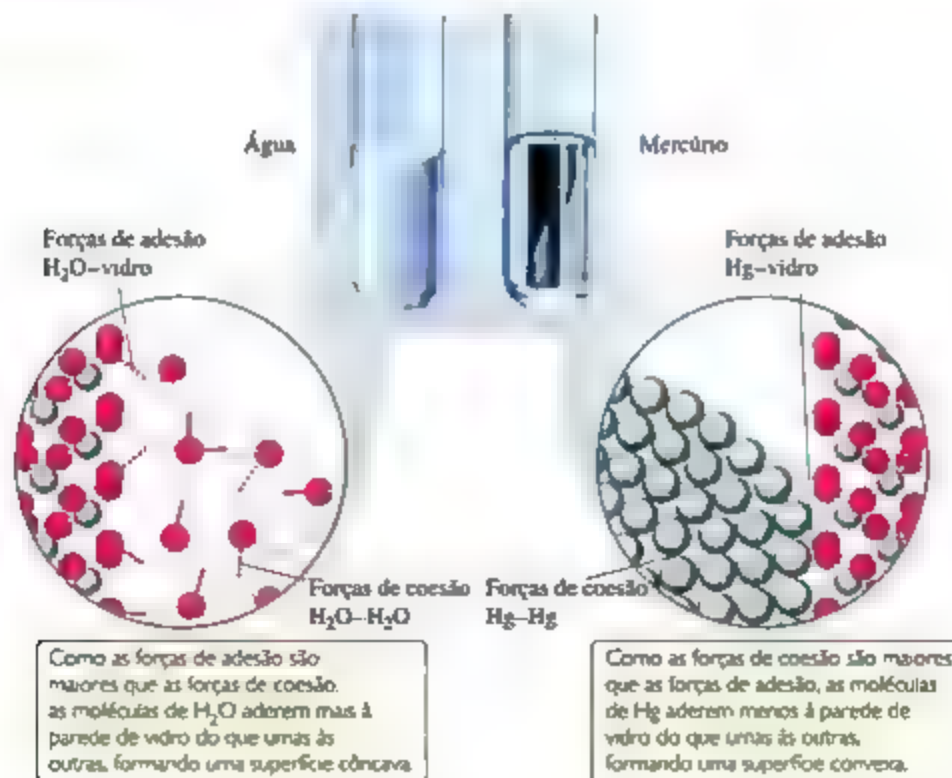
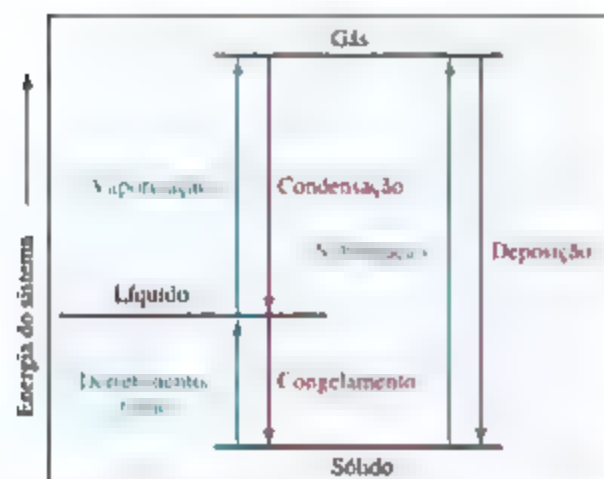



Figura 11.19 Formatos de meniscos de água e mercúrio em tubos de vidro.

diretamente do estado sólido para o gasoso. Em geral, cada estado da matéria — sólido, líquido ou gasoso — pode se transformar em qualquer um dos outros dois estados. A **Figura 11.20** mostra os nomes associados a essas transformações, que são chamadas de **mudanças de fase** ou *mudanças de estado*.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como a energia envolvida na deposição se relaciona com a energia para a condensação e o congelamento?

— Processo endotérmico (energia adicionada à substância)

— Processo exotérmico (energia liberada da substância)

Figura 11.20 Mudanças de fase e nomenclaturas associadas a elas.

VARIAÇÕES DE ENERGIA QUE ACOMPANHAM AS MUDANÇAS DE FASE

Cada mudança de fase é acompanhada por uma variação de energia do sistema. Em um sólido, por exemplo, as partículas (moléculas, íons ou átomos) estão em posições mais ou menos fixas com relação umas às outras e bem próximas umas das outras de modo a minimizar a energia do sistema. À medida que a temperatura do sólido aumenta, as partículas vibram em torno de suas posições de equilíbrio com o aumento da energia de movimento. Quando o sólido funde, as partículas estão livres para se moverem com relação às demais. Isso significa que a sua energia cinética média aumenta.

Maior liberdade de movimento das partículas requer energia, que é medida pelo **calor de fusão** ou *entalpia de fusão*, ΔH_{fus}. O calor de fusão do gelo, por exemplo, é 6,01 kJ/mol.

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ}$$

À medida que a temperatura do líquido aumenta, as partículas se movem com maior intensidade. Esse aumento do movimento permite que algumas partículas escapem para a fase gasosa. Como resultado, a concentração de partículas na fase gasosa acima da superfície do líquido aumenta com o aumento da temperatura, e essas partículas exercem uma pressão denominada *pressão de vapor* — analisaremos a pressão de vapor na Seção 11.5. Por enquanto, precisamos entender apenas que a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura até se igualar à pressão externa acima do líquido, geralmente, a pressão atmosférica. Nesse momento, o líquido ferve e bolhas de vapor se formam dentro do líquido. A energia necessária para provocar a transição de uma dada quantidade de líquido para vapor é chamada de **calor de vaporização** ou *entalpia de vaporização*, ΔH_{vap}. Para a água, o calor de vaporização é 40,7 kJ/mol.

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H = 40{,}7 \text{ kJ}$$

A **Figura 11.21** mostra os valores de ΔH_{fus} e ΔH_{vap} para quatro substâncias. Os valores de ΔH_{vap} tendem a ser maiores que os valores de ΔH_{fus} porque, na transição do líquido para o gás, as partículas devem necessariamente eliminar todas as suas atrações inter-partículas, enquanto na transição de sólido para líquido muitas dessas interações atrativas continuam atuando.

As partículas de um sólido podem passar diretamente para o estado gasoso. A variação de entalpia necessária para essa transição é chamada de **calor de sublimação**, indicado como ΔH_{sub}. Conforme a Figura 11.20, ΔH_{sub} representa a soma de ΔH_{fus} e ΔH_{vap}. Assim, o ΔH_{sub} da água é aproximadamente 47 kJ/mol

Mudanças de fase aparecem de maneira significativa em nossas experiências cotidianas. Quando utilizamos cubos de gelo para gelar uma bebida, por exemplo, o calor de fusão do gelo resfria o líquido. Sentimos frio quando saímos de uma piscina ou de um banho quente porque o calor de vaporização da água líquida é retirado dos nossos corpos quando a água evapora da nossa pele. Nossos corpos usam esse mecanismo para regular a temperatura, especialmente quando nos exercitamos intensamente em climas quentes. ∞ (Seção 5.5) A geladeira também depende dos efeitos de resfriamento da vaporização. Seu mecanismo envolve um gás em compartimento fechado, que pode ser liquefeito sob pressão. O líquido absorve o calor, uma vez que se vaporiza posteriormente, resfriando, assim, o interior da geladeira.

O que acontece com o calor absorvido quando o líquido refrigerante se vaporiza? De acordo com a primeira lei da termodinâmica ∞ (Seção 5.2), esse calor absorvido deve ser liberado quando o gás se condensa em líquido. Quando essa mudança de fase ocorre, o calor liberado é dissipado por meio de serpentinas de resfriamento, que ficam na parte de trás da geladeira. Para uma determinada substância, o calor de condensação é igual, em magnitude, ao calor de vaporização e tem o sinal oposto; assim como,

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

É possível calcular o calor de sublimação de determinada substância conhecendo o valor do seu calor de vaporização e do calor de fusão? Em caso afirmativo, qual é a relação?

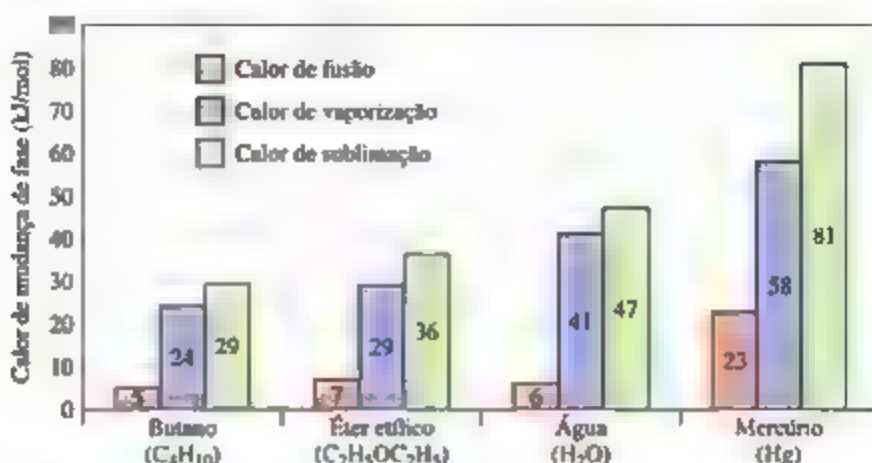



Figura 11.21 Calores de fusão, vaporização e sublimação.

oposto; assim como, para uma determinada substância, o *calor de deposição* é exotérmico no mesmo grau em que o calor de sublimação é endotérmico; o *calor de congelamento* é exotérmico no mesmo grau em que o calor de fusão é endotérmico (ver Figura 11.20).

Reflita

Qual é o nome da mudança de fase que ocorre quando o gelo, deixado à temperatura ambiente, se transforma em água líquida? Essa mudança é exotérmica ou endotérmica?

CURVAS DE AQUECIMENTO

Quando aquecemos um cubo de gelo inicialmente a −25 °C e pressão de 1 atm, a temperatura do gelo aumenta. Enquanto a temperatura for inferior a 0 °C, o cubo de gelo se mantém no estado sólido, mas quando a temperatura atinge 0 °C, ele começa a derreter. Como a fusão é um processo endotérmico, o calor que adicionamos a 0 °C é usado para converter o gelo em água líquida, e *a temperatura se mantém constante até que todo o gelo tenha derretido*. Uma vez que todo o gelo tiver derretido, a adição de mais calor faz com que a temperatura da água em estado líquido aumente.

O gráfico de temperatura em função da quantidade de calor adicionado é chamado de *curva de aquecimento*. A **Figura 11.22** mostra a curva de aquecimento da transformação de gelo, $H_2O(s)$, inicialmente a −25 °C, em vapor, $H_2O(g)$, a 125 °C. O aquecimento do $H_2O(s)$ de −25 a 0 °C é representado pelo segmento de reta *AB*, e a conversão de $H_2O(s)$ a 0 °C em $H_2O(l)$ a 0 °C, pelo segmento horizontal *BC*. O calor adicional aumenta a temperatura da $H_2O(l)$ até que esta atinja 100 °C (segmento *CD*). O calor é, então, utilizado para converter a $H_2O(g)$ em $H_2O(l)$ a uma temperatura constante de 100 °C (segmento *DE*) quando a água ferve. Uma vez que toda a $H_2O(l)$ foi convertida em $H_2O(g)$, a adição de calor aumenta a temperatura da $H_2O(g)$ (segmento *EF*).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Que processo está ocorrendo entre os pontos C e D?

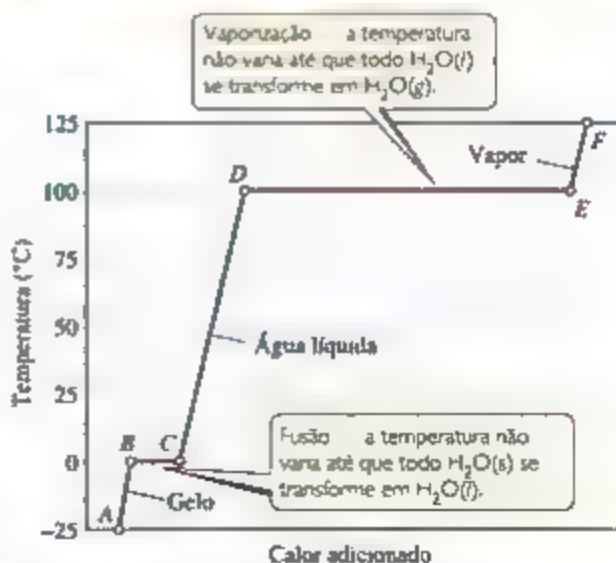



Figura 11.22 Curva de aquecimento da água. As variações que ocorrem quando 1,00 mol de H_2O é aquecido a partir de $H_2O(s)$ a −25 °C até $H_2O(g)$ a 125 °C, a uma pressão constante de 1 atm. Mesmo que o calor seja continuamente adicionado, a temperatura do sistema não varia durante as duas mudanças de fase (linhas vermelhas).

Podemos calcular a variação de entalpia do sistema para cada segmento da curva de aquecimento. Nos segmentos *AB*, *CD* e *EF*, estamos aquecendo uma única fase de uma temperatura para outra. Como vimos na Seção 5.5, a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma substância é determinada pelo produto do calor específico, pela massa e pela variação de temperatura (Equação 5.22). Quanto maior for o calor específico de uma substância, mais calor será necessário para realizar o aumento de temperatura. Uma vez que o calor específico da água é maior que o do gelo, a inclinação do segmento *CD* é menor que a do segmento *AB*. Essa inclinação menor significa que a quantidade de calor que devemos adicionar a uma dada massa de água líquida para atingir uma mudança de temperatura de 1 °C é maior que a quantidade de calor que devemos adicionar para atingir uma mudança de temperatura de 1 °C na mesma massa de gelo.

Nos segmentos *BC* e *DE*, estamos convertendo uma fase em outra a uma temperatura constante. A temperatura se mantém constante durante essas mudanças de fase porque a energia adicional é mais utilizada para superar as forças de atração entre as moléculas do que para aumentar sua energia cinética média. Para o segmento *BC*, a variação de entalpia pode ser calculada utilizando ΔH_{fus}, e, para o segmento *DE*, podemos usar ΔH_{vap}.

Se começarmos com 1 mol de vapor a 125 °C e o resfriarmos, passamos da direita para a esquerda na Figura 11.22. Primeiro, diminuímos a temperatura da $H_2O(g)$ ($F \longrightarrow E$), em seguida, condensamos ($E \longrightarrow D$) a $H_2O(l)$, e assim por diante.

Às vezes, quando retiramos calor de um líquido, podemos, temporariamente, resfriá-lo abaixo do seu ponto de congelamento sem transformá-lo em um sólido. Esse fenômeno, chamado de *super-resfriamento*, ocorre quando o calor é retirado tão rapidamente que as moléculas não têm tempo de assumir a estrutura adequada de um sólido. Um líquido super-resfriado é instável; partículas de poeira que entram na solução ou uma suave agitação podem ser suficientes para fazer com que a substância se solidifique rapidamente.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 11.3

Cálculo do ΔH de mudanças de fase e temperatura

Calcule a variação de entalpia na conversão de 1,00 mol de gelo a −25 °C em vapor a 125 °C sob uma pressão constante de 1 atm. Os calores específicos do gelo, da água líquida e do vapor são 2,03, 4,18 e 1,84 J/g·K, respectivamente. Para a H_2O, ΔH_{fus} = 6,01 kJ/mol e ΔH_{vap} = 40,67 kJ/mol.

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular o calor total necessário para converter 1 mol de gelo a −25 °C em vapor a 125 °C.

Planeje Podemos calcular a variação de entalpia em cada segmento e, em seguida, somá-las para obter a variação de entalpia total (lei de Hess, Seção 5.6).

Resolva Para o segmento *AB* da Figura 11.22, estamos adicionando calor suficiente para o gelo aumentar sua temperatura em 25 °C. Uma variação de temperatura de 25 °C é o mesmo que uma variação de temperatura de 25 K, então, podemos usar o calor específico do gelo para calcular a variação de entalpia durante esse processo:

$$AB: \Delta H = (1{,}00\ \text{mol})(18{,}0\ \text{g/mol})(2{,}03\ \text{J/g·K})(25\ \text{K}) = 914\ \text{J} = 0{,}91\ \text{kJ}$$

Para o segmento *BC* da Figura 11.22, no qual o gelo é convertido em água a 0 °C, podemos usar a entalpia molar de fusão diretamente:

$$BC: \Delta H = (1{,}00\ \text{mol})(6{,}01\ \text{kJ/mol}) = 6{,}01\ \text{kJ}$$

As variações de entalpia para os segmentos *CD*, *DE* e *EF* podem ser calculadas de maneira semelhante:

$$CD: \Delta H = (1{,}00\ \text{mol})(18{,}0\ \text{g/mol})(4{,}18\ \text{J/g·K})(100\ \text{K}) = 7.520\ \text{J} = 7{,}52\ \text{kJ}$$

$$DE: \Delta H = (1{,}00\ \text{mol})(40{,}67\ \text{kJ/mol}) = 40{,}7\ \text{kJ}$$

$$EF: \Delta H = (1{,}00\ \text{mol})(18{,}0\ \text{g/mol})(1{,}84\ \text{J/g·K})(25\ \text{K}) = 830\ \text{J} = 0{,}83\ \text{kJ}$$

A variação de entalpia total é a soma das variações que ocorrem em cada etapa:

$$\Delta H = 0{,}91\ \text{kJ} + 6{,}01\ \text{kJ} + 7{,}52\ \text{kJ} + 40{,}7\ \text{kJ} + 0{,}83\ \text{kJ} = 56{,}0\ \text{kJ}$$

Confira Os componentes da variação total de entalpia são razoáveis em relação aos comprimentos horizontais (calor adicionado) dos segmentos da Figura 11.22. Observe que o maior componente é o calor de vaporização.

Para praticar: exercício 1

Que informação sobre a água é necessária para calcular a variação de entalpia para converter 1 mol de $H_2O(g)$ a 100 °C em $H_2O(l)$ a 80 °C? **(a)** Calor de fusão, **(b)** calor de vaporização, **(c)** calor de vaporização e calor específico do $H_2O(g)$, **(d)** calor de vaporização e calor específico do $H_2O(l)$, **(e)** calor de fusão e calor específico do $H_2O(l)$.

Para praticar: exercício 2

Qual é a variação de entalpia durante o processo no qual 100,0 g de água a 50,0 °C são resfriados até formar gelo a −30,0 °C? (Utilize os calores específicos e as entalpias para as mudanças de fase dadas no *Exercício resolvido 11.3*.)

TEMPERATURA E PRESSÃO CRÍTICA

Um gás geralmente se liquefaz em algum momento quando pressão é aplicada. Suponha que um cilindro está equipado com um êmbolo e, nele, contém vapor de água a 100 °C. Se aumentarmos a pressão sobre o vapor d'água, a água em estado líquido vai se formar quando a pressão for de 760 torr. No entanto, se a temperatura for de 110 °C, a fase líquida não se forma até que a pressão seja de 1.075 torr. A 374 °C, a fase líquida única só se forma a $1,655 \times 10^5$ torr (217,7 atm). Acima dessa temperatura, nenhuma pressão provoca a formação de uma fase líquida distinta. Em vez disso, à medida que a pressão aumenta, o gás fica cada vez mais comprimido. A temperatura mais alta na qual se pode formar uma fase líquida distinta é chamada de **temperatura crítica**. A **pressão crítica** é a pressão necessária para ocasionar liquefação a essa temperatura crítica.

A temperatura crítica representa a temperatura mais elevada em que um líquido pode ser encontrado. Acima da temperatura crítica, as energias cinéticas das moléculas são maiores que as forças de atração que levam ao estado líquido, independentemente de quanto a substância foi comprimida para aproximar ainda mais as moléculas. *Quanto maiores forem as forças intermoleculares, maior será a temperatura crítica da substância.*

Várias temperaturas e pressões críticas estão listadas na **Tabela 11.6**. Observe que as substâncias apolares, de baixa massa molecular e com atrações intermoleculares fracas, têm temperaturas e pressões críticas inferiores às das substâncias polares ou de massa molecular mais elevada. Perceba também que a água e a amônia apresentam temperaturas e pressões críticas excepcionalmente elevadas como consequência das intensas forças de ligação de hidrogênio intermoleculares.

Reflita

Por que a temperatura e a pressão crítica do H_2O são muito superiores às do H_2S, uma substância que é equivalente a ela (Tabela 11.6)?

Tabela 11.6 Temperaturas e pressões críticas para algumas substâncias.

Substância	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (atm)
Nitrogênio, N_2	126,1	33,5
Argônio, Ar	150,9	48,0
Oxigênio, O_2	154,4	49,7
Metano, CH_4	190,0	45,4
Dióxido de carbono, CO_2	304,3	73,0
Fosfina, PH_3	324,4	64,5
Propano, $CH_3CH_2CH_3$	370,0	42,0
Sulfeto de hidrogênio, H_2S	373,5	88,9
Amônia, NH_3	405,6	111,5
Água, H_2O	647,6	217,7

Como elas fornecem informações com relação às condições sob as quais os gases se liquefazem, as temperaturas e as pressões críticas são, muitas vezes, de importância considerável para engenheiros e outros profissionais que trabalham com gases. Às vezes, queremos liquefazer um gás; outras, queremos evitar que isso aconteça. É inútil tentar liquefazer um gás aplicando pressão se ele está acima de sua temperatura crítica. Por exemplo, o O_2 tem uma temperatura crítica de 154,4 K. Ele deve ser resfriado para que fique abaixo dessa temperatura antes que possa ser liquefeito por pressão. A amônia, por sua vez, tem temperatura crítica de 405,6 K. Desse modo, ela pode ser liquefeita à temperatura ambiente (cerca de 295 K) aplicando-se pressão suficiente.

Quando a temperatura excede a temperatura crítica e a pressão ultrapassa a pressão crítica, as fases líquidas e gasosas são indistinguíveis, deixando a substância em um estado chamado de **fluido supercrítico**. Um fluido supercrítico se expande para preencher o recipiente (como um gás), mas as moléculas ainda estão agrupadas (como um líquido).

Assim como os líquidos, os fluidos supercríticos podem se comportar da mesma maneira que os solventes, dissolvendo uma ampla variedade de substâncias. Usando a *extração com fluido supercrítico*, os componentes de misturas podem ser separados uns dos outros. A extração com fluido supercrítico foi utilizada com sucesso para separar misturas complexas nas indústrias química, de alimentos, farmacêutica e de energia. O CO_2 supercrítico é uma escolha popular porque é relativamente barato e não apresenta problemas associados à eliminação do solvente, nem há resíduos tóxicos resultantes do processo.

11.5 | PRESSÃO DE VAPOR

As moléculas podem escapar da superfície de um líquido para a fase gasosa por meio da evaporação. Suponha que seja colocada uma quantidade de etanol (CH_3CH_2OH) em um recipiente evacuado e fechado, assim como na **Figura 11.23**. O etanol começa a evaporar rapidamente. Como resultado, a pressão exercida pelo vapor na região acima do líquido aumenta. Após um curto período, a pressão do vapor atinge um valor constante, a que chamamos de **pressão de vapor**.

Em qualquer instante, algumas das moléculas de etanol na superfície do líquido têm energia cinética suficiente para superar as forças de atração de suas vizinhas e, portanto, escapam para a fase gasosa. A qualquer temperatura particular, o movimento das moléculas da fase líquida para a fase gasosa prossegue de maneira contínua. No entanto, à medida que o número de moléculas na fase gasosa aumenta, a probabilidade de que uma molécula na fase gasosa atinja a superfície do líquido e seja recapturada pelo líquido aumenta, conforme mostrado no frasco da direita da Figura 11.23. Por fim, a velocidade com que as moléculas retornam para o líquido é exatamente igual à velocidade à qual eles escapam. O número de moléculas

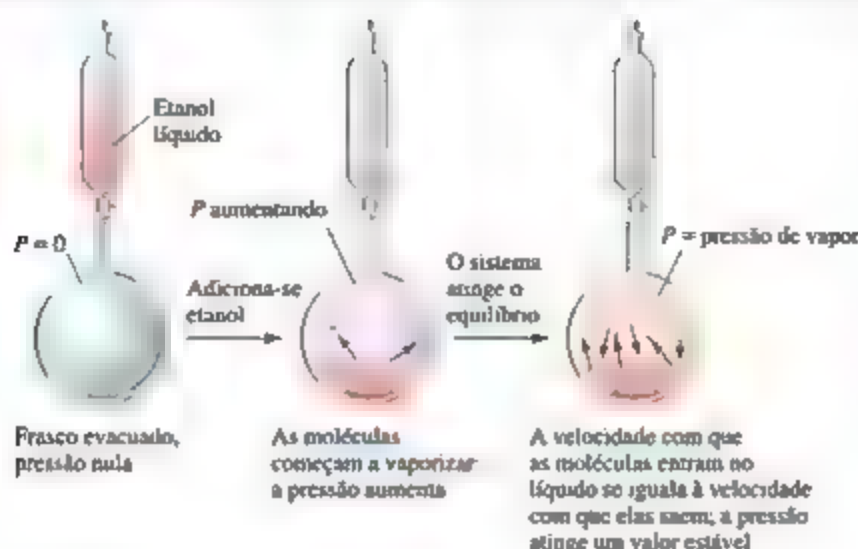



Figura 11.23 Pressão de vapor de um líquido.

na fase gasosa atinge, então, um valor fixo, e a pressão exercida pelo vapor torna-se constante.

A condição em que dois processos opostos ocorrem simultaneamente e com a mesma velocidade é chamada de **equilíbrio dinâmico** (ou simplesmente *equilíbrio*). O equilíbrio químico, visto na Seção 4.1, é uma espécie de equilíbrio dinâmico em que os processos opostos são reações químicas.

Um líquido e o seu vapor estão em equilíbrio dinâmico quando a velocidade de evaporação se iguala à velocidade de condensação. Pode parecer que não está acontecendo nada na fase de equilíbrio, porque não existe qualquer alteração no sistema líquido. Na verdade, muita coisa está acontecendo: as moléculas passam continuamente do estado líquido para o estado gasoso, e deste para o estado líquido. *A pressão de vapor de um líquido é a pressão exercida por seu vapor quando o líquido e o vapor estão em equilíbrio dinâmico.*

VOLATILIDADE, PRESSÃO DE VAPOR E TEMPERATURA

Quando a vaporização ocorre em um recipiente aberto, a exemplo da água que evapora de uma bacia, o vapor se separa do líquido. Uma pequena fração das moléculas (quando isso acontece) é recapturada na superfície do líquido. Deste modo, o equilíbrio nunca é atingido e o vapor continua a se formar até que todo o líquido evapore. As substâncias com elevada pressão de vapor (como a gasolina) evaporam mais rapidamente que as substâncias com baixa pressão de vapor (como o óleo de motor). Costuma-se dizer que os líquidos que evaporam facilmente são **voláteis**.

A água quente evapora mais rapidamente que a água fria porque a pressão de vapor aumenta em temperaturas mais altas. Para entender por que essa afirmação é verdadeira, começamos com o fato de que as moléculas de um líquido se movem com diferentes velocidades. A **Figura 11.24** mostra a distribuição das energias cinéticas das moléculas na superfície de um líquido em duas temperaturas. (As curvas são como as apresentadas anteriormente para os gases na Seção 10.7.) À medida que a temperatura aumenta, as moléculas se movem mais intensamente, e uma maior fração delas pode se libertar de suas vizinhas e entrar na fase gasosa, aumentando, assim, a pressão de vapor.

A **Figura 11.25** mostra a variação da pressão de vapor com a temperatura para quatro substâncias que diferem bastante em relação à volatilidade. Observe que,

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quando a temperatura aumenta, a velocidade com que as moléculas escapam para a fase gasosa aumenta ou diminui?

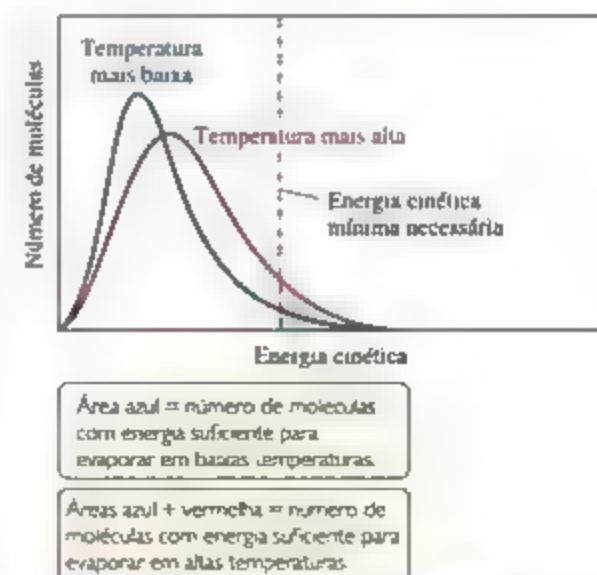



Figura 11.24 Efeito da temperatura sobre a distribuição das energias cinéticas em um líquido.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a pressão de vapor do etilenoglicol em seu ponto de ebulição normal?

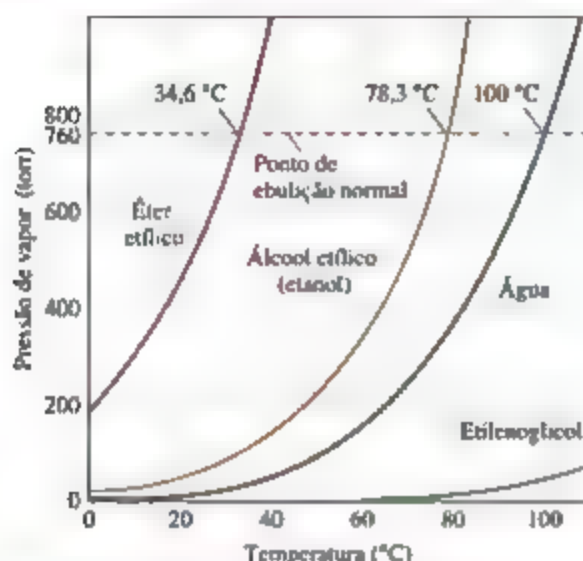



Figura 11.25 Pressão de vapor de quatro líquidos mostrada como uma função da temperatura.

em todos os casos, a pressão de vapor aumenta não linearmente com o aumento da temperatura. Quanto mais fracas forem as forças intermoleculares no líquido, mais facilmente as moléculas podem escapar e, portanto, maior será a pressão de vapor em uma dada temperatura.

Reflita

Qual composto é mais volátil a 25 °C, CCl_4 ou CBr_4?

PRESSÃO DE VAPOR E PONTO DE EBULIÇÃO

O **ponto de ebulição** de um líquido é a temperatura em que a sua pressão de vapor se iguala à pressão externa agindo sobre a superfície do líquido. Nessa temperatura, a energia térmica é grande o suficiente para que as moléculas presentes no interior do líquido se libertem das vizinhas e passem para a fase gasosa. Como resultado, as bolhas de vapor se formam no interior do líquido. O ponto de ebulição aumenta à medida que a pressão externa aumenta. O ponto de ebulição de um líquido a 1 atm (760 torr) de pressão é chamado de **ponto de ebulição normal**. Na Figura 11.25, vemos que o ponto de ebulição normal da água é 100 °C.

EQUAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

Observe que os gráficos da Figura 11.25 têm uma forma distinta: para cada substância, as curvas de pressão de vapor apontam para cima acentuadamente com o aumento da temperatura. A relação entre pressão de vapor e temperatura é dada pela *equação de Clausius–Clapeyron*:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{vap}}{RT} + C \qquad (11.1)$$

em que P é a pressão de vapor, T é a temperatura absoluta, R é a constante dos gás (8,314 J/mol-K), ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização molar e C é uma constante. Essa equação prevê que um gráfico de ln P *versus* $1/T$ deve resultar em uma linha reta com uma inclinação igual a $\Delta H_{vap}/R$. Com esse gráfico, podemos determinar a entalpia de vaporização de uma substância:

$$\Delta H_{vap} = -\text{inclinação} \times R$$

Um exemplo de como podemos usar a equação de Clausius–Clapeyron é os dados de pressão de vapor para o etanol, mostrados na Figura 11.25 e representados graficamente como ln P *versus* $1/T$ na **Figura 11.26**. Os dados resultam em uma linha reta com uma inclinação negativa. Podemos usar a inclinação para determinar o ΔH_{vap} do etanol, 38,56 kJ/mol. Também podemos extrapolar a linha para obter a pressão de vapor do etanol em temperaturas acima e abaixo da faixa de temperaturas para as quais temos os dados.

Exercícios relacionados: 11.84, 11.85, 11.86

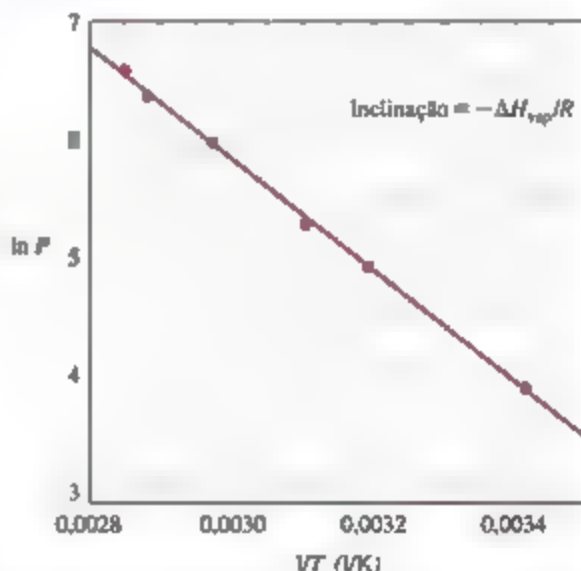



Figura 11.26 Gráfico do logaritmo natural da pressão de vapor *versus* 1/T do etanol.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 11.4

Relacionando o ponto de ebulição à pressão de vapor

Com base na Figura 11.25, estime o ponto de ebulição do éter etílico sob uma pressão externa de 0,80 atm.

SOLUÇÃO

Analise Devemos ler um gráfico de pressão de vapor *versus* temperatura para determinar o ponto de ebulição de uma substância a uma pressão específica. O ponto de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor é igual à pressão externa.

Planeje Precisamos converter 0,80 atm em torr, porque essa é a escala de pressão do gráfico. Estimamos a localização da pressão no gráfico, seguimos horizontalmente para a curva de pressão de vapor, e, em seguida, descemos verticalmente pela curva para estimar a temperatura.

Resolva A pressão é igual a (0,80 atm) (760 torr/atm) = 610 torr. Na Figura 11.25, vemos que o ponto de ebulição a essa pressão é cerca de 27 °C, relativamente próxima da temperatura ambiente.

Comentário Podemos fazer com que um frasco de éter etílico ferva em temperatura ambiente usando uma bomba de vácuo para reduzir a pressão acima da superfície do líquido para cerca de 0,8 atm.

Para praticar: exercício 1

Nas montanhas, a água presente em um recipiente aberto ferverá quando:

(a) sua temperatura crítica exceder a temperatura ambiente;
(b) sua pressão de vapor se igualar à pressão atmosférica;
(c) sua temperatura for 100 °C;
(d) for fornecida energia suficiente para quebrar as ligações covalentes;
(e) nenhuma das anteriores.

Parar praticar: exercício 2

Com base na Figura 11.25, determine a pressão externa se o etanol entrar em ebulição a 60 °C.

O tempo necessário para cozinhar um alimento em água fervente depende da temperatura da água. Em um recipiente aberto, essa temperatura é de 100 °C, mas é possível que a fervura ocorra somente a temperaturas mais elevadas. As panelas de pressão funcionam permitindo que o vapor escape apenas quando excede uma pressão pré-definida. Portanto, a pressão acima da superfície da água pode se tornar maior que a pressão atmosférica. Pressões mais altas fazem com que a água ferva a uma temperatura mais elevada, permitindo, assim, que o alimento fique mais quente e cozinhe mais rapidamente.

O efeito da pressão no ponto de ebulição também explica por que é mais demorado cozinhar alimentos em maiores altitudes do que ao nível do mar. A pressão atmosférica é mais baixa em altitudes mais elevadas, de modo que a água ferve a uma temperatura inferior a 100 °C, e geralmente os alimentos levam mais tempo para cozinhar.

11.6 | DIAGRAMAS DE FASES

O equilíbrio entre um líquido e o seu vapor não é o único equilíbrio dinâmico que pode existir entre os estados da matéria. Sob condições apropriadas, um sólido pode estar em equilíbrio com seu líquido ou com seu vapor. A temperatura a qual as fases sólida e líquida coexistem em equilíbrio é o *ponto de ebulição* do sólido ou o *ponto de congelamento* do líquido. Os sólidos também podem evaporar e, portanto, também têm pressão de vapor.

Um **diagrama de fases** é uma maneira de resumir graficamente as condições sob as quais existem os equilíbrios entre os diferentes estados da matéria. Um diagrama como esse permite-nos prever qual fase de uma substância estará presente em uma dada condição de temperatura e pressão.

O diagrama de fases de qualquer substância que possa ser encontrada nas três fases da matéria é mostrado na **Figura 11.27**. O diagrama tem três curvas importantes, e cada uma representa a temperatura e a pressão às quais as várias fases podem coexistir em equilíbrio. A única substância presente no sistema é aquela cujo diagrama de fases está sendo analisado. A pressão mostrada no diagrama refere-se à pressão aplicada ao sistema ou à pressão gerada pela substância. As curvas podem ser descritas da seguinte maneira:

1. A curva vermelha representa a *curva de pressão de vapor* do líquido, que significa o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. O ponto nessa curva em que a pressão de vapor é 1 atm corresponde ao ponto de ebulição normal da substância. A curva de pressão de vapor termina no **ponto crítico** (C), que corresponde à temperatura crítica e à pressão crítica da substância. À temperatura e pressão acima do ponto crítico, as fases líquida e gasosa são indistinguíveis, e a substância é um *fluido supercrítico*.
2. A curva verde, ou seja, a *curva de sublimação*, separa a fase sólida da fase gasosa e representa a variação da pressão de vapor do sólido quando ele sublima a diferentes temperaturas. Nessa curva, cada ponto é uma condição de equilíbrio entre o sólido e o gás.
3. A curva azul, isto é, a *curva de fusão*, separa a fase sólida da fase líquida e representa a variação no ponto

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Imagine que a pressão na fase sólida da figura é reduzida a uma temperatura constante. Se o sólido, por fim, sublima, o que se pode dizer a respeito da temperatura?

Figura 11.27 Diagrama de fases genérico de uma substância pura. A linha verde é a curva de sublimação, a linha azul é a curva de fusão e a linha vermelha é a curva de pressão de vapor.

de fusão do sólido com o aumento da pressão. Cada ponto dessa curva é um equilíbrio entre o sólido e o líquido. Essa curva geralmente se inclina ligeiramente para a direita quando a pressão aumenta, pois, para a grande maioria das substâncias, a forma sólida é mais densa que a forma líquida. Um aumento de pressão geralmente favorece a fase sólida mais compacta. Assim, são necessárias temperaturas mais altas para fundir o sólido a pressões mais elevadas. O ponto de fusão a 1 atm é o **ponto de fusão normal**.

O ponto *T*, em que as três curvas se encontram, é o **ponto triplo** e, nele, todas as três fases estão em equilíbrio. Qualquer outro ponto em qualquer uma das três curvas representa o equilíbrio entre duas fases. Qualquer ponto no diagrama que não está sobre uma das curvas corresponde a condições sob as quais apenas uma fase está presente. A fase gasosa, por exemplo, é estável a baixas pressões e a temperaturas elevadas, enquanto a fase sólida é estável a baixas temperaturas e a altas pressões. Os líquidos são estáveis na região entre as outras duas.

DIAGRAMAS DE FASES DO H_2O E CO_2

A **Figura 11.28** mostra o diagrama de fases da H_2O. Por causa da grande variedade de pressões que o diagrama abrange, uma escala logarítmica é utilizada para representar a pressão. A curva de fusão (linha azul) da H_2O é atípica, inclinando-se levemente para a esquerda com o aumento da pressão. Isso indica que, na água, o ponto de fusão diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento incomum ocorre porque a água está entre as poucas substâncias cuja forma líquida é mais compacta que a forma sólida, conforme aprendemos na Seção 11.2.

Se a pressão for mantida constante a 1 atm, é possível ir da região referente ao sólido às regiões referentes ao líquido e ao gasoso variando a temperatura, como esperado de acordo com a nossa experiência diária com a água. O ponto triplo da H_2O encontra-se a uma pressão relativamente baixa, 0,00603 atm. Abaixo dessa pressão, a água

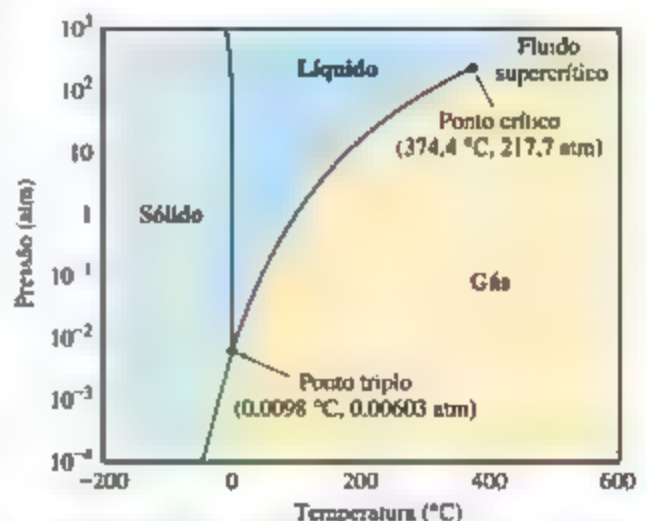



Figura 11.28 Diagrama de fases da H_2O. Observe que é utilizada uma escala linear para representar a temperatura e uma escala logarítmica para representar a pressão.

líquida não é estável e o gelo sublima-se em vapor d'água quando aquecido. Essa propriedade da água é usada para liofilizar alimentos e bebidas. O alimento ou a bebida é congelado a uma temperatura abaixo de 0 °C. Em seguida, é colocado em uma câmara de baixa pressão (menos de 0,00603 atm) e aquecido para que a água sublime, desidratando alimentos e bebidas.

O diagrama de fases do CO_2 é mostrado na **Figura 11.29**. A curva de fusão (linha azul) comporta-se normalmente, inclinando-se para a direita com o aumento da pressão. Isso indica que o ponto de fusão do CO_2 aumenta conforme a pressão cresce. Uma vez que a pressão no ponto triplo é relativamente alta, 5,11 atm, o CO_2 não pode ser encontrado na fase líquida a 1 atm, isto é, o CO_2 sólido não se funde quando aquecido, mas, em vez disso, sublima. Assim, o CO_2 não tem um ponto de fusão normal; em contrapartida tem um ponto normal de sublimação, −78,5 °C. Como o CO_2, à medida que absorve energia em pressões normais, sublima-se em vez de se fundir, o CO_2 sólido (gelo seco) é comumente usado como substância congelante.

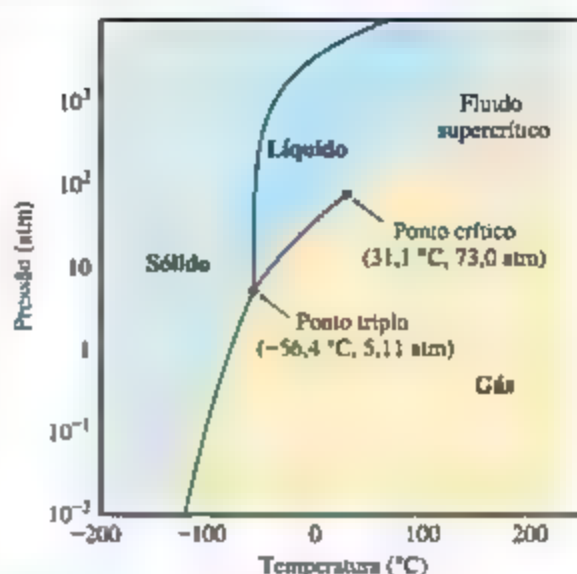



Figura 11.29 Diagrama de fases do CO_2. Observe que é utilizada uma escala linear para representar a temperatura e uma escala logarítmica para representar a pressão.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 11.5

Interpretação de um diagrama de fases

Com base no diagrama de fases do metano, CH_4, mostrado na **Figura 11.30**, responda às seguintes questões. **(a)** Quais são a temperatura e a pressão aproximadas do ponto crítico? **(b)** Quais são a temperatura e a pressão aproximadas do ponto triplo? **(c)** O metano é um sólido, um líquido ou um gás a 1 atm e 0 °C de temperatura? **(d)** Se o metano sólido a 1 atm for aquecido enquanto a pressão for mantida constante, ele vai se fundir ou sublimar? **(e)** Se o metano for comprimido a 1 atm e 0 °C até que uma mudança de fase ocorra, em que estado ele estará quando a compressão estiver completa?

Figura 11.30 Diagrama de fases do CH_4. Observe que é utilizada uma escala linear para representar a temperatura e uma escala logarítmica para a pressão.

SOLUÇÃO

Analise Devemos identificar as principais características do diagrama de fases e utilizá-lo para deduzir as mudanças de fase quando ocorrem alterações de pressão e temperatura específicas.

Planeje Devemos identificar o ponto triplo e o ponto crítico no diagrama, além de indicar qual fase está presente em temperaturas e pressões específicas.

Resolva

(a) O ponto crítico é o ponto em que as fases líquida, gasosa e de fluido supercrítico coexistem, marcado como ponto 3 no diagrama de fases e localizado a aproximadamente −80 °C e 50 atm.

(b) O ponto triplo é o ponto em que as fases sólida, líquida e gasosa coexistem, marcado como ponto 1 no diagrama de fases e localizado a aproximadamente −180 °C e 0,1 atm.

(c) A interseção de 0 °C e 1 atm está marcado como ponto 2 no diagrama de fases, dentro da região gasosa do diagrama.

(d) Se começarmos na região sólida a $P = 1$ atm e nos movermos horizontalmente (isso significa que temos a pressão constante), atravessamos primeiro a região líquida, em T = −180 °C, e, em seguida, a região gasosa, em T = −160 °C. Portanto, o metano sólido se funde quando a pressão é de 1 atm. (Para o metano sublimar, a pressão deve ser inferior à pressão do ponto triplo.)

(e) Movendo-se verticalmente para cima a partir do ponto 2, em 1 atm e 0 °C, a primeira mudança de fase a que chegamos é a de gás para fluido supercrítico. Essa mudança de fase acontece quando excedemos a pressão crítica (~ 50 atm).

Confira Como esperado, a pressão e a temperatura no ponto crítico são maiores que aquelas no ponto triplo. O metano é o

principal componente do gás natural. Assim, parece razoável que ele seja encontrado na forma de um gás a 1 atm e 0 °C.

Para praticar: exercício 1

Com base no diagrama de fases do metano (Figura 11.30), o que acontece com o metano quando este é aquecido de −250 a 0 °C, a uma pressão de 10^{-2} atm?
(a) Ele sublima a cerca de −200 °C. (b) Ele se funde a aproximadamente −200 °C. (c) Ele evapora a aproximadamente −200 °C. (d) Ele se condensa a aproximadamente −200 °C. (e) Ele atinge o ponto triplo a aproximadamente −200 °C.

Para praticar: exercício 2

Com base no diagrama de fases do metano, responda às seguintes questões. (a) Qual é o ponto de ebulição normal do metano? (b) Em que faixa de pressão o metano sólido sublima? (c) Acima de qual temperatura o metano líquido não pode ser encontrado?

11.7 | CRISTAIS LÍQUIDOS

Em 1888, Frederick Reinitzer, um botânico austríaco, descobriu que o composto orgânico benzoato de colesterila tem uma propriedade interessante e incomum, mostrada na **Figura 11.31**. O benzoato de colesterila sólido se funde a 145 °C, formando um líquido viscoso e leitoso; depois, a 179 °C, o líquido leitoso torna-se claro e permanece assim em temperaturas acima de 179 °C. Quando resfriado, o líquido límpido torna-se viscoso e leitoso a 179 °C, e o líquido leitoso se solidifica a 145 °C.

O trabalho de Reinitzer foi o primeiro registro sistemático do que chamamos de **cristal líquido**, o termo que usamos hoje para o estado leitoso e viscoso que algumas substâncias exibem entre os estados líquido e sólido.

145 °C < T < 179 °C
Fase líquida cristalina

T > 179 °C
Fase líquida

Figura 11.31 Benzoato de colesterila em seus estados líquido e líquido cristalino.

Essa fase intermediária apresenta um pouco da estrutura dos sólidos e um pouco da liberdade de movimento dos líquidos. Em razão de sua ordenação parcial, os cristais líquidos podem ser viscosos e ter propriedades intermediárias entre as dos sólidos e dos líquidos. A região na qual eles apresentam essas propriedades é marcada por temperaturas de transição acentuadas, como na amostra de Reinitzer.

Hoje, os cristais líquidos são usados como sensores de pressão e temperatura, e como telas de cristal líquido (LCD) em dispositivos como relógios digitais, televisores e computadores. Eles podem ser usados com essas finalidades porque as fracas forças intermoleculares, que mantêm as moléculas unidas na fase líquida cristalina, são facilmente afetadas por mudanças de temperatura, pressão e campos elétricos.

TIPOS DE CRISTAL LÍQUIDO

As substâncias que formam cristais líquidos são frequentemente compostas por moléculas com leve rigidez e em forma de bastão. Na fase líquida, essas moléculas estão orientadas aleatoriamente. Já na fase líquida cristalina, as moléculas estão dispostas em padrões específicos, como ilustra a **Figura 11.32**. Dependendo da natureza do ordenamento, os cristais líquidos são classificados como nemático, esmético A, esmético C ou colestérico.

Em um **cristal líquido nemático**, as moléculas estão alinhadas de modo que seus eixos mais longos tendem a apontar na mesma direção, mas as extremidades não estão alinhadas umas com as outras. Em **cristais líquidos esméticos A e esméticos C**, as moléculas mantêm o alinhamento do eixo mais longo visto nos cristais nemáticos, mas, além disso, elas se amontoam em camadas.

Duas moléculas que exibem as fases cristalinas líquidas estão dispostas na **Figura 11.33**. Os comprimentos dessas moléculas são maiores que suas larguras. As duplas ligações, incluindo aquelas nos anéis de benzeno, conferem rigidez às moléculas, e os anéis, por serem planos, ajudam as moléculas a se empilharem. Os grupos polares CH_3O e $-COOH$ dão origem a interações dipolo–dipolo e promovem o alinhamento das moléculas. Assim, as moléculas se ordenam naturalmente ao longo de seus eixos mais longos. No entanto, elas podem girar

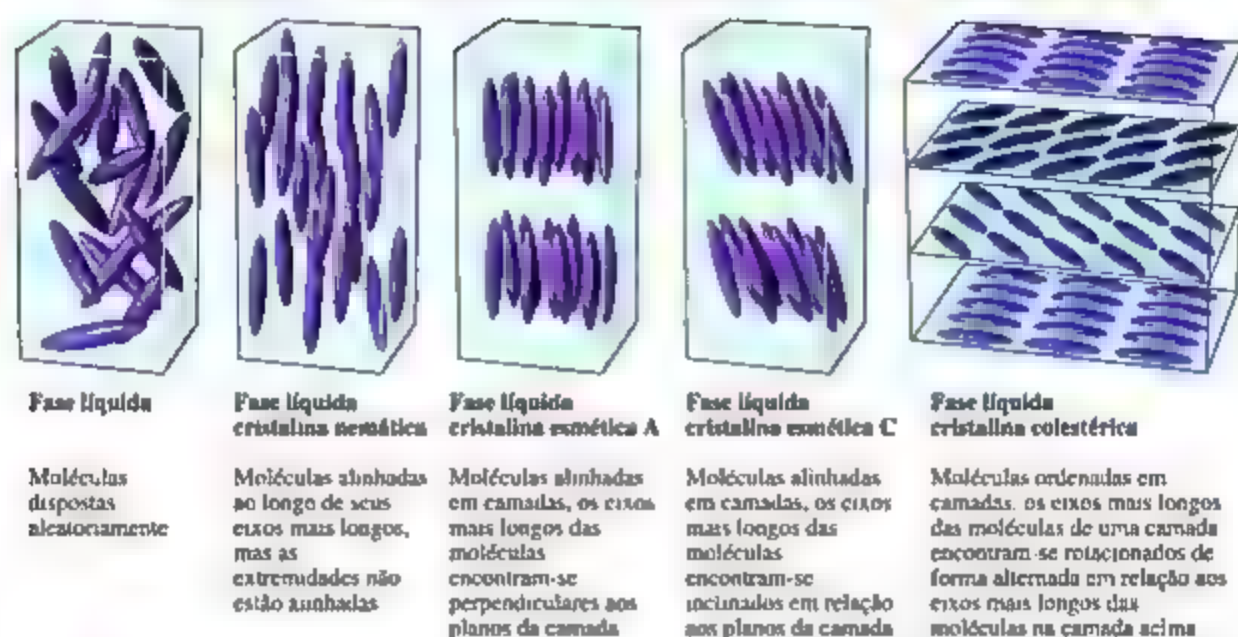



Figura 11.32 Ordem molecular em cristais líquidos nemáticos, esméticos e colestéricos. Na fase líquida de qualquer substância, as moléculas estão dispostas aleatoriamente; na fase líquida cristalina, as moléculas estão dispostas de maneira parcialmente ordenada.

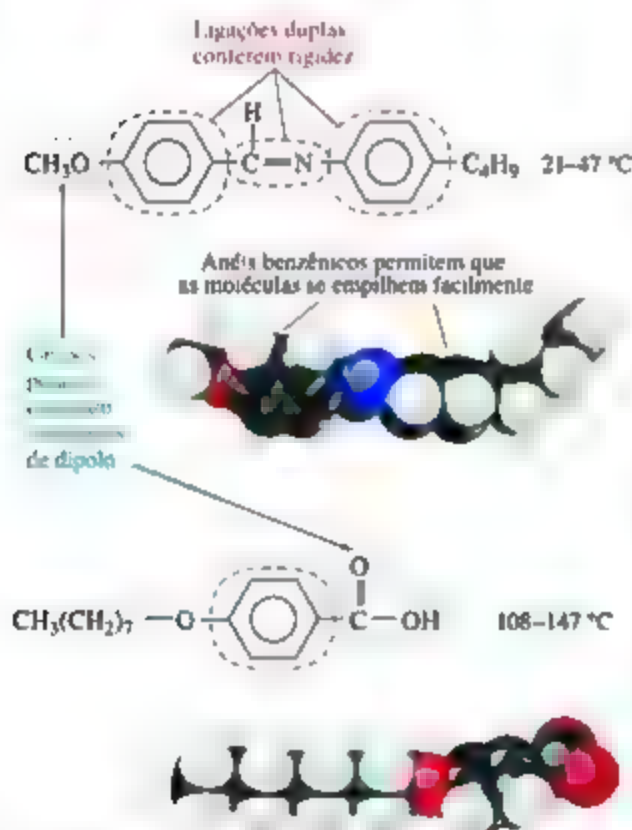



Figura 11.33 Estrutura molecular e faixa de temperatura de cristal líquido para dois materiais líquidos cristalinos típicos.

em torno de seus eixos e deslizar paralelamente umas às outras. Em cristais líquidos esméticos, as forças intermoleculares (forças de dispersão, atrações dipolo–dipolo e ligações de hidrogênio) limitam a capacidade das moléculas de deslizarem umas nas outras.

Em um **cristal líquido colestérico**, as moléculas estão dispostas em camadas, com seus eixos mais longos paralelos à outras moléculas da mesma camada.* Ao mudar de uma camada para outra, a orientação das moléculas gira em um ângulo fixo, resultando em um padrão espiral. Esses cristais líquidos são assim chamados porque muitos derivados do colesterol adotam essa estrutura.

O arranjo molecular dos cristais líquidos colestéricos produz padrões de coloração incomuns com a incidência da luz visível. As variações de temperatura e pressão alteram sua ordem e, consequentemente, sua cor. Cristais líquidos colestéricos são utilizados para monitorar variações de temperatura em situações nas quais os métodos convencionais não são viáveis. Por exemplo, eles podem detectar pontos quentes em circuitos microeletrônicos, que sinalizam a presença de defeitos. Eles também podem ser colocados em termômetros para medir a temperatura da pele de recém-nascidos. Como telas de cristal líquido colestérico podem ser fabricadas de modo que consumam pouca energia, elas também estão sendo estudadas para serem usadas em papel eletrônico (**Figura 11.34**). Tais aplicações são possíveis porque um campo elétrico aplicado altera a orientação das moléculas do cristal líquido, afetando as propriedades ópticas do dispositivo.

* Cristais líquidos colestéricos também são chamados de nemáticos quirais porque as moléculas no interior de cada plano adotam uma disposição semelhante à de um cristal líquido nemático.

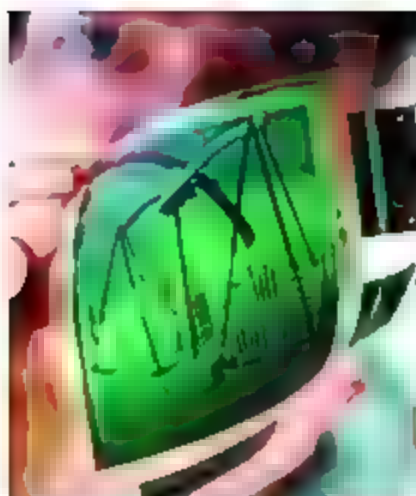



Figura 11.34 Papel eletrônico (*e-paper*) fabricado com base na tecnologia de cristal líquido colestérico. O papel eletrônico imita a aparência de tinta em papel comum (como a página de um livro ou revista). Ele tem vários usos, como em telas finas de parede, etiquetas eletrônicas e [illegible]

EXERCÍCIO RESOLVIDO 11.6

Qual dessas substâncias provavelmente apresenta um comportamento líquido cristalino?

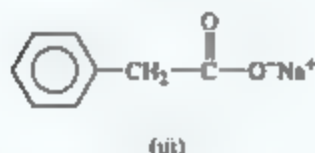
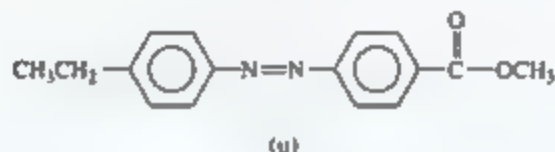
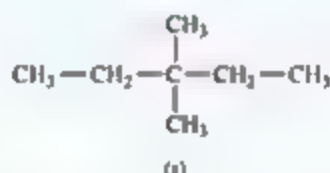
$$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

(i)

$$CH_3CH_2-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-C(=O)-OCH_3$$

(ii)

$$C_6H_5-CH_2-C(=O)-O^-Na^+$$

(iii)

SOLUÇÃO

Analise A partir de três moléculas com estruturas diferentes, devemos determinar qual delas é provavelmente uma substância líquida cristalina.

Planeje Precisamos identificar todas as características estruturais que possam induzir o comportamento líquido cristalino.

Resolva A molécula (i) provavelmente não é líquida cristalina, porque a ausência de ligações duplas e/ou triplas faz com que ela seja flexível em vez de rígida. A molécula (iii) é iônica e como os pontos de fusão dos materiais iônicos costumam ser altos, fazem com que seja improvável que essa substância seja líquida cristalina. A molécula (ii) tem eixos longos e as características estruturais já foram muitas vezes observadas em cristais líquidos: a molécula tem formato de bastão, as ligações duplas e os anéis de benzeno proporcionam rigidez, e o grupo polar $COOCH_3$ cria um momento de dipolo.

Para praticar: exercício 1

As fases líquidas cristalinas são produzidas por quais das seguintes alternativas? **(a)** Moléculas curtas e flexíveis, **(b)** completa falta de ordem entre as moléculas, **(c)** ordem tridimensional entre as moléculas, **(d)** moléculas altamente ramificadas, **(e)** moléculas em formato de bastão.

Para praticar: exercício 2

Sugira uma razão que explique por que o decano ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) não exibe comportamento de cristal líquido.

EXERCÍCIO INTEGRADOR

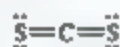
Unindo conceitos

A substância CS_2 tem ponto de fusão de −110,8 °C e ponto de ebulição de 46,3 °C. Sua densidade a 20 °C é 1,26 g/cm^3, e é altamente inflamável. (a) Qual é o nome desse composto? (b) Liste as forças intermoleculares que as moléculas de CS_2 exercem umas sobre as outras. (c) Escreva a equação balanceada da combustão desse composto no ar. (Você terá que decidir entre os produtos de oxidação mais prováveis.) (d) A temperatura e a pressão crítica do CS_2 são 552 K e 78 atm, respectivamente. Compare esses valores com os do CO_2 na Tabela 11.6 e discuta as possíveis origens das diferenças.

SOLUÇÃO

(a) O composto é chamado de dissulfeto de carbono, em analogia ao nome de outros compostos moleculares binários, como o dióxido de carbono. (Seção 2.8)

(b) Como não há nenhum átomo de H, não pode haver ligações de hidrogênio. Se representarmos a estrutura de Lewis, veremos que o carbono forma duplas ligações com cada enxofre:

$$\ddot{\underset{..}{S}}=C=\ddot{\underset{..}{S}}$$

Usando o modelo VSEPR (Seção 9.2), concluímos que a molécula é linear e, portanto, não tem nenhum momento de dipolo. (Seção 9.3) Assim, não há forças dipolo–dipolo; apenas as forças de dispersão atuam entre as moléculas de CS_2.

(c) Os produtos mais prováveis da combustão serão o CO_2 e o SO_2. (Seção 3.2) Sob algumas condições, o SO_3 pode ser formado, mas esse seria o resultado menos provável. Assim, temos a seguinte equação para a combustão:

$$CS_2(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g)$$

(d) A temperatura e a pressão críticas do CS_2 (552 K e 78 atm, respectivamente) são ambas mais elevadas que as indicadas para o CO_2 na Tabela 11.6 (304 K e 73 atm, respectivamente). A diferença nas temperaturas críticas é especialmente notável. Os valores mais elevados para o CS_2 surgem das maiores atrações de dispersão entre as moléculas de CO_2 em comparação com as de CS_2. Essas atrações maiores são decorrentes do tamanho do enxofre, que é maior em relação ao oxigênio e, portanto, de sua maior polarizabilidade.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

COMPARAÇÃO MOLECULAR ENTRE GASES, LÍQUIDOS E SÓLIDOS (INTRODUÇÃO E SEÇÃO 11.1) Substâncias que são gases ou líquidos à temperatura ambiente são geralmente compostas por moléculas. Em gases, as forças de atração intermoleculares são desprezíveis em comparação às energias cinéticas das moléculas; assim, as moléculas estão bem separadas e submetidas a um movimento constante e caótico. Nos líquidos, as **forças intermoleculares** são intensas o suficiente para manter as moléculas unidas. No entanto, as moléculas estão livres para se moverem umas em relação às outras. Em sólidos, forças de atração intermoleculares são suficientemente intensas para limitar o movimento das moléculas e forçar as partículas a ocupar localizações específicas em um arranjo tridimensional.

FORÇAS INTERMOLECULARES (SEÇÃO 11.2) Existem três tipos de forças intermoleculares entre as moléculas neutras: as **forças de dispersão**, as **forças dipolo–dipolo** e as **ligações de hidrogênio**. As forças de dispersão atuam entre todas as moléculas (e átomos, para substâncias atômicas como He, Ne, Ar etc.). À medida que a massa molecular aumenta, a **polarizabilidade** da molécula também aumenta, resultando em forças de dispersão mais fortes. O formato da molécula também é um fator importante. A intensidade das forças dipolo–dipolo aumenta à medida que a polaridade das moléculas aumenta. Ligações de hidrogênio ocorrem em compostos com ligações O—H, N—H e F—H. As ligações de hidrogênio são geralmente mais intensas que as forças dipolo–dipolo ou as forças de dispersão. As **forças íon–dipolo** são importantes em soluções nas quais os compostos iônicos são dissolvidos em solventes polares.

PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS (SEÇÃO 11.3) Quanto mais intensas forem as forças intermoleculares, maior será a **viscosidade**, ou a resistência ao escoamento de um líquido. A tensão superficial de um líquido também aumenta à medida que a intensidade das forças intermoleculares aumenta. A **tensão superficial** é uma medida da tendência de um líquido de manter uma área superficial mínima. A adesão de um líquido às paredes de um tubo estreito e a coesão do líquido explicam a **ação capilar**.

MUDANÇAS DE FASE (SEÇÃO 11.4) Uma substância pode ser encontrada em mais de um estado, ou fase, da matéria. **Mudanças de fase** são as transformações de uma fase para outra. As mudanças de sólido para líquido (fusão), sólido para gasoso (sublimação) e líquido para gasoso (vaporização) são processos endotérmicos. Assim, o **calor de fusão** (derretimento), o **calor de sublimação** e o **calor de vaporização** são quantidades positivas. Os processos inversos (congelamento, deposição e condensação) são exotérmicos.

Um gás não pode ser liquefeito pela aplicação de pressão se a temperatura está acima da sua **temperatura crítica**. A pressão necessária para liquefazer um gás à sua temperatura crítica é chamada de **pressão crítica**. Quando a temperatura excede a temperatura crítica e a pressão excede a pressão crítica, as fases líquida e gasosa se juntam para formar um **fluido supercrítico**.

PRESSÃO DE VAPOR (SEÇÃO 11.5) A **pressão de vapor** de um líquido é a pressão parcial do vapor quando está em **equilíbrio dinâmico** com o líquido. No equilíbrio, a velocidade com que as moléculas passam do estado líquido para o gasoso é igual à velocidade com que as elas passam do estado gasoso para o líquido. Quanto maior for a pressão de vapor de um líquido, mais rapidamente irá evaporar e mais **volátil** ele será. A pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura. A ebulição ocorre quando a pressão de vapor é igual à pressão externa. Assim, o **ponto de ebulição** de um líquido depende da pressão. O **ponto de ebulição normal** é a temperatura à qual a pressão de vapor é igual a 1 atm.

DIAGRAMAS DE FASES (SEÇÃO 11.6) Os equilíbrios entre as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância como uma função da pressão e temperatura são exibidos em um **diagrama de fases**. Uma linha indica equilíbrios entre quaisquer duas fases. A linha que atravessa o ponto de fusão, em geral, inclina-se ligeiramente para a direita, à medida que a pressão aumenta, porque o sólido costuma ser mais denso que o líquido. O ponto de fusão a 1 atm é o **ponto de fusão normal**. O ponto no diagrama em que todas as três fases coexistem em equilíbrio é chamado de **ponto triplo**. O **ponto crítico** corresponde à temperatura crítica e à pressão crítica. Além do ponto crítico, a substância é um fluido supercrítico.

CRISTAIS LÍQUIDOS (SEÇÃO 11.7) Um **cristal líquido** é uma substância que exibe uma ou mais fases ordenadas a uma temperatura acima do ponto de fusão do sólido. Em um **cristal líquido nemático**, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção comum, mas as extremidades das moléculas não estão alinhadas. Em um **cristal líquido esmético**, as extremidades das moléculas estão alinhadas de modo a formar camadas. Em **cristais líquidos esméticos A**, os eixos mais longos das moléculas alinham-se perpendicularmente às camadas. Em **cristais líquidos esméticos C**, os eixos mais longos das moléculas estão inclinados em relação às camadas. Um **cristal líquido colestérico** é composto de moléculas alinhadas paralelamente umas às outras em uma camada, como nas fases cristalinas líquidas nemáticas, mas a direção ao longo da qual os eixos mais longos das moléculas se alinham gira de uma camada para a seguinte, formando uma estrutura helicoidal. As substâncias que formam cristais líquidos costumam ser moléculas com formatos bem rígidos e alongados, bem como com grupos polares que ajudam a alinhar as moléculas por meio de interações dipolo–dipolo.

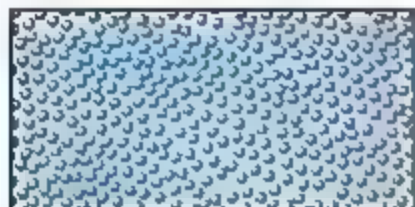
RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Identificar as interações de atração intermoleculares (dispersão, dipolo–dipolo, ligações de hidrogênio, íon–dipolo) existentes entre moléculas ou íons, com base em sua composição e estrutura molecular, e comparar as intensidades relativas dessas forças intermoleculares (Seção 11.2).
- Explicar o conceito de polarizabilidade e como ela se relaciona com as forças de dispersão (Seção 11.2).
- Explicar os conceitos de viscosidade, tensão superficial e capilaridade (Seção 11.3).
- Fazer uma lista dos nomes das várias mudanças de estado para uma substância pura e indicar quais são endotérmicas e exotérmicas (Seção 11.4).
- Interpretar as curvas de aquecimento e calcular as variações de entalpia relacionadas às variações de temperatura e às mudanças de fase (Seção 11.4).
- Definir pressão crítica, temperatura crítica, pressão de vapor, ponto de ebulição normal, ponto de fusão normal, ponto crítico e ponto triplo (seções 11.5 e 11.6).
- Interpretar e esboçar diagramas de fase. Explicar como o diagrama de fases da água difere da maioria das outras substâncias (Seção 11.6).
- Descrever de que maneira os arranjos moleculares característicos de cristais líquidos nemáticos, esméticos e colestéricos diferem dos líquidos comuns e uns dos outros. Reconhecer as características de moléculas que favorecem a formação de fases líquidas cristalinas (Seção 11.7).

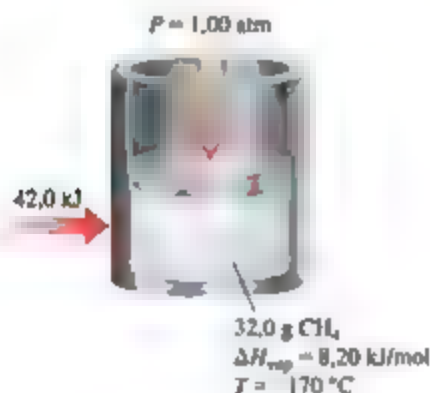
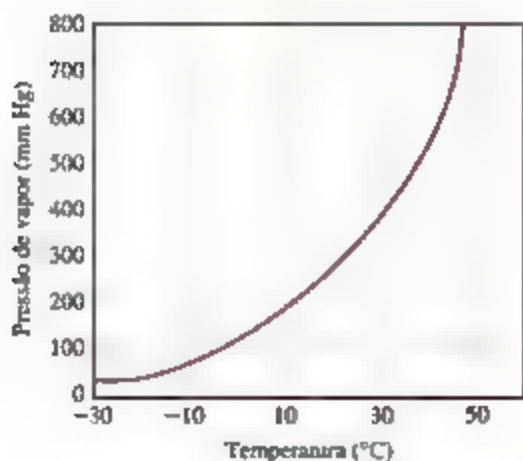
EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

11.1 (a) O diagrama a seguir representa um sólido cristalino, um líquido ou um gás? (b) Explique. [Seção 11.1]

11.2 (a) Que tipo de força de atração intermolecular é mostrado em cada caso a seguir?

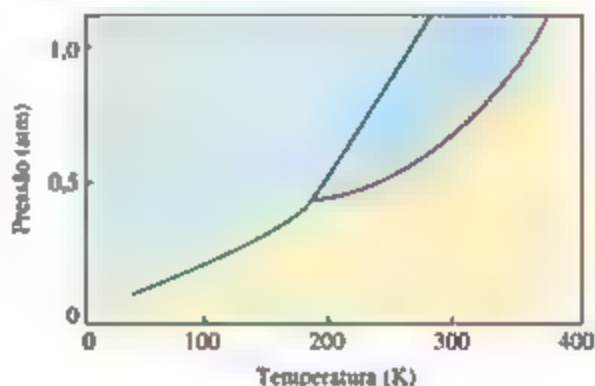
(b) Preveja qual das quatro interações é a mais fraca. [Seção 11.2]

11.3 (a) Você acredita que a viscosidade do glicerol, $C_3H_5(OH)_3$ é maior ou menor que a do 1-propanol, C_3H_7OH? (b) Explique. [Seção 11.3]

11.4 Se 42,0 kJ de calor forem adicionados a uma amostra de 32,0 g de metano líquido sob 1 atm de pressão, a uma temperatura de −170 °C, quais são o estado e a temperatura finais do metano depois que o sistema entrar em equilíbrio? Suponha que nenhum calor seja perdido para a vizinhança. O ponto de ebulição normal do metano é −161,5 °C. Os calores específicos do metano líquido e gasoso são 3,48 e 2,22 J/g·K, respectivamente. [Seção 11.4]

11.5 Com base no seguinte gráfico de dados do CS_2,

determine (a) a pressão de vapor aproximada do CS_2 a 30 °C, (b) a temperatura a qual a pressão de vapor é igual a 300 torr, e (c) o ponto de ebulição normal do CS_2. [Seção 11.5]

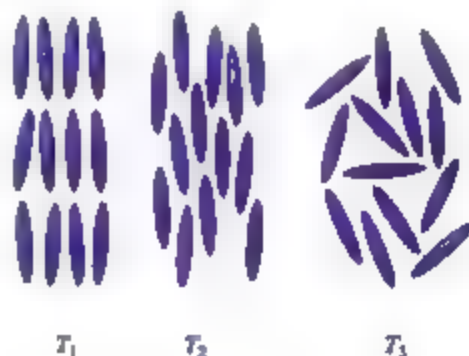
11.6 As moléculas

têm a mesma fórmula molecular (C_3H_8O), mas diferentes pontos de ebulição normais, como mostrado. Racionalize a diferença nos pontos de ebulição. [Seções 11.2 e 11.5]

11.7 O diagrama de fases de uma substância hipotética é:

(a) Estime o ponto de ebulição normal e o ponto de congelamento da substância.

(b) Qual é o estado físico da substância sob as seguintes condições? (i) T = 150 K, P = 0,2 atm; (ii) T = 100 K, P = 0,8 atm; (iii) T = 300 K, P = 1,0 atm.

(c) Qual é o ponto triplo da substância? [Seção 11.6]

11.8 À três temperaturas diferentes, T_1, T_2 e T_3, as moléculas em um cristal líquido se alinham das maneiras seguintes

(a) A que temperatura ou temperaturas a substância está em estado líquido cristalino? A essas temperaturas, que tipo de fase líquida cristalina está representado?

(b) Qual é a mais elevada das três temperaturas? [Seção 11.7]

COMPARAÇÃO MOLECULAR ENTRE GASES, LÍQUIDOS E SÓLIDOS (SEÇÃO 11.1)

11.9 Liste os três estados da matéria em ordem (a) crescente de distúrbio molecular e (b) crescente de atração intermolecular. (c) Que estado de matéria é mais facilmente compressível?

11.10 (a) De que maneira a energia cinética média das moléculas se compara à energia média de atração entre moléculas em sólidos, líquidos e gases? (b) Por que aumentar a temperatura faz com que uma substância sólida mude em sucessão de um sólido para um líquido e, então, para um gás? (c) O que acontecerá com um gás se você colocá-lo sob uma pressão extremamente alta?

11.11 Quando um metal como o chumbo se funde, o que acontece com (a) a energia cinética média dos átomos, e (b) a distância média entre os átomos?

11.12 A uma temperatura ambiente, o Si é um sólido, o CCl_4 é um líquido e o Ar é um gás. Liste essas substâncias em ordem (a) crescente de energia intermolecular de atração, e (b) crescente de ponto de ebulição.

11.13 À temperatura e pressão padrão, os volumes molares dos gases Cl_2 e NH_3 são 22,06 e 22,40 L, respectivamente. (a) Dadas as diferentes massas moleculares, os momentos de dipolo e as geometrias moleculares, explique por que seus volumes molares são quase iguais? (b) Ao resfriá-los até 160 K, ambas as substâncias formam sólidos cristalinos. Você acha que os volumes molares diminuem ou aumentam ao resfriar os gases para 160 K? (c) As densidades do Cl_2 e do NH_3 a 160 K são 2,02 e 0,84 g/cm^3, respectivamente. Calcule seus volumes molares. (d) Os volumes molares no estado sólido são semelhantes aos do estado gasoso? Explique. (e) Você acredita que os volumes molares no estado líquido estão mais perto dos volumes molares em estado sólido ou em estado gasoso?

11.14 O ácido benzoico, C_6H_5COOH, funde a 122 °C. A densidade no estado líquido a 130 °C é 1,08 g/cm^3. A densidade do ácido benzoico sólido a 15 °C é 1,266 g/cm^3. (a) Em qual desses dois estados a distância média entre as moléculas é maior? (b) Explique a diferença nas densidades das duas temperaturas em termos de energias cinéticas relativas das moléculas.

FORÇAS INTERMOLECULARES (SEÇÃO 11.2)

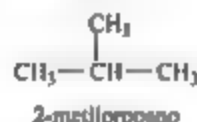
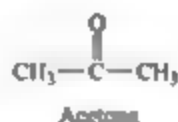
11.15 (a) Que tipo de força de atração intermolecular atua entre todas as moléculas? (b) Que tipo de força de atração intermolecular atua somente entre moléculas polares? (c) Que tipo de força de atração intermolecular atua apenas entre o átomo de hidrogênio de uma ligação polar e um átomo eletronegativo pequeno vizinho?

11.16 (a) Geralmente, quais são mais fortes: as interações intermoleculares ou as interações intramoleculares? (b) Quais desses tipos de interação são quebrados quando um líquido é convertido em um gás?

11.17 Descreva as forças intermoleculares que devem ser superadas para converter estas substâncias de líquido para gás: (a) SO_2, (b) CH_3COOH, (c) H_2S.

11.18 Que tipo de força intermolecular explica cada uma dessas diferenças? (a) O CH_3OH entra em ebulição a 65 °C; o CH_3SH entra em ebulição a 6 °C. (b) o Xe é um líquido à pressão atmosférica e a 120 K, ao passo que o Ar é um gás sob as mesmas condições. (c) O Kr, de massa atômica 84, entra em ebulição a 120,9 K, enquanto o Cl_2, com massa molecular de 71, entra em ebulição a 238 K. (d) A acetona entra em ebulição a 56 °C, enquanto o 2-metilpropano entra em ebulição a −12 °C.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Acetona — 2-metilpropano

11.19 (a) O que significa o termo *polarizabilidade*? (b) Qual dos seguintes átomos você acha que é polarizabilizável: N, P, As, Sb? Explique. (c) Liste as seguintes moléculas em ordem crescente de polarizabilidade: $GeCl_4$, CH_4, $SiCl_4$, SiH_4 e $GeBr_4$. (d) Determine a ordem dos pontos de ebulição das substâncias do item (c).

11.20 Verdadeiro ou falso:

(a) Para moléculas com massas moleculares semelhantes, as forças de dispersão tornam-se mais fortes à medida que as moléculas ficam mais polarizáveis.

(b) Para os gases nobres, as forças de dispersão diminuem enquanto os pontos de ebulição aumentam à medida que descemos em um grupo da tabela periódica.

(c) Em relação às forças de atração totais de determinada substância, as interações dipolo-dipolo, quando presentes, são sempre maiores que as forças de dispersão.

(d) Todos os outros fatores sendo iguais, as forças de dispersão entre moléculas lineares são maiores que aquelas entre moléculas cujos formatos são quase esféricos.

11.21 Qual membro de cada par tem as maiores forças de dispersão?
(a) H_2O ou H_2S, (b) CO_2 ou CO, (c) SiH_4 ou GeH_4.

11.22 Qual membro de cada par tem as forças de dispersão intermoleculares mais intensas? (a) Br_2 ou O_2, (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$ ou $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2SH$, (c) $CH_3CH_2CH_2Cl$ ou $(CH_3)_2CHCl$.

11.23 O butano e o 2-metilpropano, cujos modelos de preenchimento espacial são mostrados a seguir, são ambos apolares e têm a mesma fórmula molecular, C_4H_{10}, mas o butano tem o ponto de ebulição mais alto (−0,5 °C em comparação aos −11,7 °C do 2-metilpropano). Explique.

(a) Butano (b) 2-Metilpropano

11.24 O álcool propílico ($CH_3CH_2CH_2OH$) e o álcool isopropílico [$(CH_3)_2CHOH$], cujos modelos de preenchimento espacial são mostrados a seguir, têm pontos de ebulição de 97,2 e 82,5 °C, respectivamente. Explique por que o ponto de ebulição do álcool propílico é maior, mesmo que ambos tenham a fórmula molecular C_3H_8O.

(a) Álcool propílico (b) Álcool isopropílico

11.25 (a) Quais átomos uma determinada molécula deve conter para participar de uma ligação de hidrogênio com outras moléculas do mesmo tipo? (b) Qual das seguintes moléculas podem formar ligações de hidrogênio com outras moléculas do mesmo tipo: CH_3F, CH_3NH_2, CH_3OH, CH_3Br?

11.26 Justifique a diferença de pontos de ebulição em cada par: (a) HF (20 °C) e HCl (−85 °C), (b) $CHCl_3$ (61 °C) e $CHBr_3$ (150 °C), (c) Br_2 (59 °C) e ICl (97 °C).

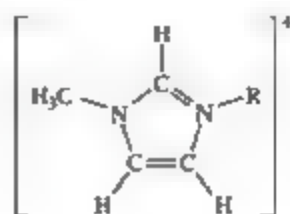
11.27 O etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$), a principal substância dos anticongelantes, tem um ponto de ebulição normal de 198 °C. Em contrapartida, o álcool etílico (CH_3CH_2OH) entra em ebulição a 78 °C à pressão atmosférica. O éter dimetil etilenoglicólico ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$) tem um ponto de ebulição normal de 83 °C, e o éter metil-etílico ($CH_3CH_2OCH_3$) tem um ponto de ebulição normal de 11 °C. (a) Explique por que a substituição de um hidrogênio por um oxigênio em um grupo CH_3 geralmente resulta em um ponto de ebulição mais baixo. (b) Quais são os principais fatores responsáveis pela diferença de pontos de ebulição dos dois éteres?

11.28 Com base nos tipos de forças intermoleculares, determine a substância em cada par com o ponto de ebulição mais elevado: (a) propano (C_3H_8) ou *n*-butano (C_4H_{10}), (b) éter etílico ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) ou 1-butanol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$), (c) dióxido de enxofre (SO_2) ou trióxido de enxofre (SO_3), (d) fosgênio (Cl_2CO) ou formaldeído (H_2CO).

11.29 Analise e compare os pontos de ebulição normal e os pontos de fusão normal do H_2O e do H_2S. Com base nessas propriedades físicas, qual substância tem forças intermoleculares mais fortes? Que tipos de força intermolecular existem em cada molécula?

11.30 A seguinte citação sobre amônia (NH_3) é de um livro-texto de química inorgânica: "Estima-se que 26% das ligações de hidrogênio no NH_3 quebram durante a fusão, 7% durante o aquecimento da fusão até o ponto de ebulição e os 67% finais na transferência para a fase gasosa no ponto de ebulição". Do ponto de vista da energia cinética das moléculas, explique (a) por que há uma diminuição da energia das ligações de hidrogênio durante a fusão, e (b) por que a maior parte da perda nas ligações de hidrogênio ocorre na transição do estado líquido para o estado de vapor.

11.31 Uma série de sais que contêm o ânion poliatômico tetraédrico, BF_4^-, são líquidos iônicos, enquanto sais com o íon tetraédrico um pouco maior SO_4^{2-} não formam líquidos iônicos. Explique essa observação.

11.32 A fórmula estrutural genérica de um cátion 1-alquil-3-metilimidazólio é:

em que R é um grupo alquila $-CH_2(CH_2)_nCH_3$. Os pontos de fusão dos sais formados entre o cátion 1-alquil-3-metilimidazólio e o ânion PF_6^- são os seguintes:

R = CH_2CH_3 (pf = 60 °C), R = $CH_2CH_2CH_3$ (pf = 40 °C), R = $CH_2CH_2CH_2CH_3$ (pf = 10 °C) e R = $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (pf = −61 °C). Por que o ponto de fusão diminui à medida que o comprimento do grupo alquila aumenta?

PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS (SEÇÃO 11.3)

11.33 (a) Qual é a relação entre a tensão superficial e a temperatura? (b) Qual é a relação entre a viscosidade e a temperatura? (c) Por que substâncias com forte tensão superficial também tendem a ter alta viscosidade?

11.34 Com base na estrutura e na composição, disponha o CH_2Cl_2, o $CH_3CH_2CH_3$ e o CH_3CH_2OH em ordem (a) crescente de forças intermoleculares, (b) crescente de viscosidade e (c) crescente de tensão superficial.

11.35 Explique as seguintes observações: (a) A tensão superficial do $CHBr_3$ é maior que a do $CHCl_3$. (b) À medida que a temperatura aumenta, o óleo flui mais rapidamente por meio de um tubo estreito. (c) Pingos de chuva que se unem em um capô de automóvel encerado assumem uma forma quase esférica. (d) Gotículas de óleo que se unem em um capô de automóvel encerado assumem forma plana.

11.36 A hidrazina (H_2NNH_2), o peróxido de hidrogênio (HOOH) e a água (H_2O) têm tensões superficiais excepcionalmente elevadas em comparação às outras substâncias de massas moleculares comparáveis. (a) Represente as estruturas de Lewis desses três compostos. (b) Qual propriedade estrutural essas substâncias têm em comum e como ela pode contribuir para essas tensões superficiais elevadas?

11.37 Os pontos de ebulição, as tensões superficiais e as viscosidades da água e de vários álcoois são os seguintes:

	Ponto de ebulição (°C)	Tensão superficial (J/m²)	Viscosidade (kg/m-s)
Água, H_2O	100	$7,3 \times 10^{-2}$	$0,9 \times 10^{-3}$
Etanol, CH_3CH_2OH	78	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$
Propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$	97	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-3}$
n-butanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-3}$
Etilenoglicol, $HOCH_2CH_2OH$	197	$4,8 \times 10^{-2}$	26×10^{-3}

(a) Para o etanol, o propanol e o *n*-butanol, os pontos de ebulição, as tensões superficiais e as viscosidades aumentam. Qual é a razão para esse aumento? (b) Como você explica o fato de o propanol e o etilenoglicol terem massas moleculares semelhantes (60 versus 62 *uma*), mas a viscosidade do etilenoglicol ser mais de 10 vezes maior que a do propanol? (c) Como você explica o fato de a água ter a maior tensão superficial, mas a viscosidade mais baixa?

11.38 (a) Você acha que a viscosidade do *n*-pentano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, é maior ou menor que a viscosidade do *n*-hexano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$? (b) Você acredita que a viscosidade do neopentano, $(CH_3)_4C$ é menor ou maior que a do *n*-pentano? (Veja a Figura 11.6 para analisar o formato dessas moléculas.)

MUDANÇAS DE FASE (SEÇÃO 11.4)

11.39 Nomeie a transição de fase em cada uma das seguintes situações e indique se ela é exotérmica ou endotérmica: (a) Quando o gelo é aquecido, ele se transforma em água. (b) Roupas molhadas secam em um dia quente de verão. (c) Geada aparece em uma janela em um dia frio de inverno. (d) Gotas de água aparecem em um copo gelado de cerveja.

11.40 Nomeie a transição de fase em cada uma das seguintes situações e indique se ela é exotérmica ou endotérmica: (a) O vapor de bromo se transforma em bromo líquido quando é resfriado. (b) Os cristais de iodo desaparecem de cápsulas de evaporação enquanto eles estão em uma capela de laboratório. (c) O álcool esfregado em um recipiente aberto desaparece lentamente. (d) A lava derretida de um vulcão transforma-se em rocha sólida.

11.41 Explique por que o calor de fusão de qualquer substância geralmente é mais baixo do que o seu calor de vaporização.

11.42 O cloreto de etila (C_2H_5Cl) entra em ebulição a 12 °C. Quando o C_2H_5Cl líquido sob pressão é pulverizado em uma superfície no ar à temperatura ambiente (25 °C), a superfície é resfriada consideravelmente. (a) O que essa observação indica sobre o calor específico do $C_2H_5Cl(g)$ em comparação ao do $C_2H_5Cl(l)$? (b) Considere que o calor perdido pela superfície é ganho pelo cloreto de etila. Que entalpias você deve considerar se for calcular a temperatura final da superfície?

11.43 Durante muitos anos, a água potável foi resfriada em climas quentes mediante a sua evaporação de superfícies de bolsas de lona ou jarros de barro porosos. Quantos gramas de água podem ser resfriados de 35 para 20 °C mediante a evaporação de 60 g de água? (O calor de vaporização da água nessa faixa de temperatura é de 2,4 kJ/g. O calor específico da água é 4,18 J/g-K).

11.44 Compostos como o CCl_2F_2 são conhecidos como clorofluorcarbonetos, ou CFCs. Esses compostos já foram amplamente utilizados como refrigerantes, mas agora estão sendo substituídos por compostos considerados menos nocivos para o meio ambiente. O calor de vaporização do CCl_2F_2 é 289 J/g. Que massa de substância deve evaporar para congelar 200 g de água, inicialmente a 15 °C? (O calor de fusão da água é 334 J/g, e o calor específico da água é 4,18 J/g-K).

11.45 O etanol (C_2H_5OH) funde-se a −114 °C e entra em ebulição a 78 °C. A entalpia de fusão do etanol é 5,02 kJ/mol, e a entalpia de vaporização, 38,56 kJ/mol. Os calores específicos do etanol sólido e líquido são de 0,97 e 2,3 J/g-K, respectivamente. **(a)** Quanto calor é necessário para converter 42,0 g de etanol a 35 °C para a fase de vapor a 78 °C? **(b)** Quanto calor é necessário para converter a mesma quantidade de etanol a −155 °C para a fase de vapor a 78 °C?

11.46 O composto de fluorocarbono $C_2Cl_3F_3$ tem um ponto de ebulição normal de 47,6 °C. Os calores específicos do $C_2Cl_3F_3(l)$ e $C_2Cl_3F_3(g)$ são 0,91 e 0,67 J/g-K, respectivamente. O calor de vaporização do composto é 27,49 kJ/mol. Calcule o calor necessário para converter 35,0 g de $C_2Cl_3F_3$ líquido a 10,00 °C para gás a 105,00 °C.

11.47 **(a)** Qual é o significado da pressão crítica de uma substância? **(b)** O que acontece com a temperatura crítica de uma série de compostos à medida que a força de atração entre as moléculas aumenta? **(c)** Qual das substâncias listadas na Tabela 11.6 pode ser liquefeita à temperatura do nitrogênio líquido (−196 °C)?

11.48 As temperaturas críticas (K) e pressões (atm) de uma série de metanos halogenados são as seguintes:

Composto	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$	CF_4
Temperatura crítica	471	385	302	227
Pressão crítica	43,5	40,6	38,2	37,0

(a) Liste as forças intermoleculares que atuam em cada composto. **(b)** Determine a ordem crescente de atrações intermoleculares, da menor para a maior, para essa série de compostos. **(c)** Determine a temperatura e a pressão críticas do CCl_4, com base nas tendências da tabela apresentada. Analise as temperaturas e as pressões críticas determinadas experimentalmente para o CCl_4, usando uma fonte como o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, e sugira uma razão para quaisquer discrepâncias.

PRESSÃO DE VAPOR (SEÇÃO 11.5)

11.49 Qual dos itens a seguir afeta a pressão de vapor de um líquido? **(a)** volume do líquido, **(b)** área superficial, **(c)** forças de atração intermoleculares, **(d)** temperatura, **(e)** densidade do líquido.

11.50 A acetona (H_3CCOCH_3) tem um ponto de ebulição de 56 °C. Com base nos dados apresentados na Figura 11.25, você acha que ela tem uma pressão de vapor mais elevada ou mais baixa que a do etanol a 25 °C?

11.51 **(a)** Disponha as seguintes substâncias em ordem crescente de volatilidade: CH_4, CBr_4, CH_2Cl_2, CH_3Cl, $CHBr_3$ e CH_2Br_2. **(b)** De que maneira os pontos de ebulição variam nessa série? **(c)** Explique sua resposta ao item (b) com relação às forças intermoleculares.

11.52 Verdadeiro ou falso:

(a) O CBr_4 é mais volátil que o CCl.

(b) O CBr_4 tem um ponto de ebulição mais elevado que o CCl.

(c) O CBr_4 tem forças intermoleculares mais fracas que o CCl_4.

(d) O CBr_4 tem pressão de vapor superior à mesma temperatura.

11.53 **(a)** Duas panelas com água estão em diferentes bocas de um fogão. Uma panela de água está em ebulição vigorosa, enquanto a outra está em ebulição branda. O que pode ser dito sobre a temperatura da água nas duas panelas? **(b)** Um grande recipiente de água e um pequeno estão à mesma temperatura. O que pode ser dito sobre as pressões de vapor relativas à água nos dois recipientes?

11.54 Explique as seguintes observações: **(a)** A água evapora mais rapidamente em um dia quente e seco do que em um dia quente e úmido. **(b)** Demora mais tempo para cozinhar um ovo em água fervente em altas altitudes do que em altitudes mais baixas.

11.55 Com base nas curvas de pressão de vapor da Figura 11.25, **(a)** estime o ponto de ebulição do etanol a uma pressão externa de 200 torr, **(b)** estime a pressão externa a qual o etanol entra em ebulição a 60 °C, **(c)** calcule o ponto de ebulição do éter etílico a 400 torr, e **(d)** estime a pressão externa a qual o éter etílico entra em ebulição a 40 °C.

11.56 O Apêndice B lista a pressão de vapor da água a diferentes pressões externas.

(a) Coloque os dados do Apêndice B, pressão de vapor (torr) *versus* temperatura (°C) em um gráfico. Com base em seu gráfico, estime a pressão de vapor d'água à temperatura corporal, 37 °C.

(b) Explique o significado dos dados a 760,0 torr, 100 °C.

(c) Uma cidade a uma altitude de 5.000 pés acima do nível do mar tem uma pressão barométrica de 633 torr. A que temperatura você teria que aquecer a água para que ela entrasse em ebulição nessa cidade?

(d) Uma cidade a uma altitude de 500 pés abaixo do nível do mar teria uma pressão barométrica de 774 torr. A que temperatura você teria que aquecer a água para que ela entrasse em ebulição nessa cidade?

(e) Para as duas cidades dos itens (c) e (d), compare as energias cinéticas médias das moléculas de água em seus pontos de ebulição. Elas são iguais ou diferentes? Explique.

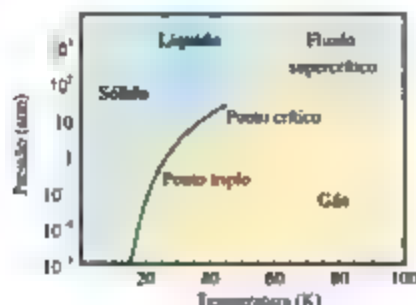
DIAGRAMAS DE FASES (SEÇÃO 11.6)

11.57 (a) Qual é o significado do ponto crítico em um diagrama de fases? (b) Por que a linha que separa as fases líquida e gasosa termina no ponto crítico?

11.58 (a) Qual é o significado do ponto triplo em um diagrama de fases? (b) Você poderia calcular o ponto triplo da água medindo a temperatura em um recipiente no qual o vapor d'água, a água líquida e o gelo estão em equilíbrio sob 1 atm de ar? Explique.

11.59 Consultando a Figura 11.28, descreva todas as mudanças de fase que ocorreriam em cada um dos seguintes casos: (a) O vapor de água inicialmente a 0,005 atm e −0,5 °C é lentamente comprimido a uma temperatura constante, até que a pressão final seja de 20 atm. (b) Água inicialmente a 100,0 °C e 0,50 atm é resfriada a uma pressão constante, até que a temperatura seja de −10 °C.

11.60 Consultando a Figura 11.29, descreva as mudanças de fase (e as temperaturas em que elas ocorrem) quando o CO_2 é aquecido de −80 a −20 °C a (a) pressão constante de 3 atm, e (b) pressão constante de 6 atm.

11.61 O diagrama de fases do neônio é o seguinte:

Consulte o diagrama de fases para responder às seguintes perguntas.

(a) Qual é o valor aproximado do ponto de fusão normal? (b) Em que faixa de valores de pressão o neônio sólido irá sublimar? (c) À temperatura ambiente (T = 25 °C) o neônio pode ser liquefeito por compressão?

11.62 Com base no diagrama de fases do neônio, responda às seguintes questões: (a) Qual é o valor aproximado do ponto de ebulição normal? (b) O que você pode dizer sobre a intensidade das forças intermoleculares do neônio e do argônio com base nos pontos críticos do Ne e do Ar (ver Tabela 11.6)?

11.63 O fato de a água poder ser facilmente encontrada nos três estados (sólido, líquido e gás) na Terra é, em parte, uma consequência do fato de o ponto triplo da água (T = 0,01 °C, P = 0,006 atm) cair em uma faixa de temperaturas e pressões encontradas na Terra. A maior lua de Saturno, Titã, tem uma quantidade considerável de metano em sua atmosfera. Estima-se que as condições na superfície de Titã sejam P = 1,6 atm e T = −178 °C. Como pode ser visto no diagrama de fases do metano (Figura 11.30), essas condições não são muito diferentes do ponto triplo do metano, levantando a possibilidade de que metano sólido, líquido e gasoso possa ser encontrado em Titã. (a) Em que estado você esperaria encontrar o metano na superfície de Titã? (b) Subindo pela atmosfera, a pressão diminui. Se considerarmos que a temperatura não varia, que mudança de fase você esperaria ver à medida que nos afastamos da superfície?

11.64 A 25 °C, o gálio é um sólido com uma densidade de 5,91 g/cm³. Seu ponto de fusão, 29,8 °C, é baixo o suficiente para que você possa derretê-lo segurando-o em sua mão. A densidade do gálio líquido, logo acima do ponto de fusão, é de 6,1 g/cm³. Com base nessa informação, que característica incomum você esperaria encontrar no diagrama de fases do gálio?

CRISTAIS LÍQUIDOS (SEÇÃO 11.7)

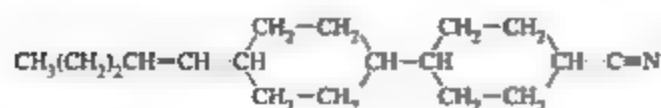
11.65 Em relação à disposição e à liberdade de movimento das moléculas, de que maneira as fases líquida cristalina nemática e líquida comum são similares? Como elas são diferentes?

11.66 Que observações feitas por Reinitzer sobre o benzoato de colesterila poderiam sugerir que essa substância tem uma fase líquida cristalina?

11.67 As moléculas mostradas na Figura 11.33 têm grupos polares (isto é, grupos de átomos que dão origem a momentos de dipolo consideráveis dentro das moléculas). Como a presença de grupos

polares pode aumentar a tendência de formação de cristais líquidos?

11.68 Uma das mais eficazes substâncias líquidas cristalinas utilizadas no LCDs é a molécula:

$$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH-\underset{CH_2-CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{CH}}\;CH-CH\;\underset{CH_2-CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{}}CH-C{\equiv}N$$

(a) Quantas ligações duplas existem nessa molécula?

(b) Descreva as características da molécula que a tornam propensa a mostrar um comportamento líquido cristalino.

11.69 Para determinada substância, a fase líquida cristalina tende a ser mais viscosa que a fase líquida. Por quê?

11.70 Descreva como uma fase de cristal líquido colestérica difere de uma fase nemática.

11.71 Frequentemente, ocorre de uma substância com uma fase líquida cristalina esmética um pouco acima do ponto de fusão passar para uma fase líquida cristalina nemática a uma temperatura mais elevada. Explique esse tipo de comportamento.

11.72 Pode-se dizer que a fase líquida cristalina esmética é mais ordenada que a fase nemática. Isso é verdade?

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

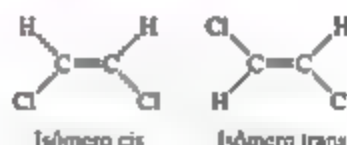
11.73 À medida que as forças de atração intermoleculares entre as moléculas aumentam em magnitude, você espera que cada um dos itens a seguir aumente ou diminua em magnitude? (a) Pressão de vapor, (b) Calor de vaporização, (c) Ponto de ebulição, (d) Ponto de congelamento, (e) Viscosidade, (f) Tensão superficial, (g) Temperatura crítica.

11.74 A tabela a seguir lista a densidade do O_2 em várias temperaturas e a 1 atm. Coloque os dados em um gráfico e determine o ponto de ebulição normal da substância.

Temperatura (K)	Densidade (mol/L)
60	40,1
70	38,6
80	37,2
90	35,6
100	0,123
120	0,102
140	0,087

11.75 Suponha que você tenha dois líquidos moleculares incolores, um em ebulição a −84 °C, o outro, a 34 °C, e ambos à pressão atmosférica. Qual das seguintes afirmações está correta? A cada declaração incorreta, modifique a instrução de modo que ela fique correta. (a) O líquido de ponto de ebulição mais elevado tem forças intermoleculares totais maiores que o líquido de ponto de ebulição mais baixo. (b) O líquido de ponto de ebulição mais baixo deve ser formado por moléculas apolares. (c) O líquido de ponto de ebulição mais baixo tem um peso molecular mais baixo que o líquido de ponto de ebulição mais elevado. (d) Os dois líquidos têm pressões de vapor idênticas nos seus pontos de ebulição normais. (e) A −84 °C, ambos os líquidos têm pressões de vapor de 760 mmHg.

11.76 Dois isômeros do composto plano 1,2-dicloroetileno são mostrados a seguir.

Isômero cis: H(Cl)C=C(Cl)H   Isômero trans: Cl(H)C=C(H)Cl

(a) Qual dos dois isômeros terá forças dipolo-dipolo mais fortes? (b) Um isômero tem um ponto de ebulição de 60,3 °C e o outro, de 47,5 °C. Qual isômero tem qual ponto de ebulição?

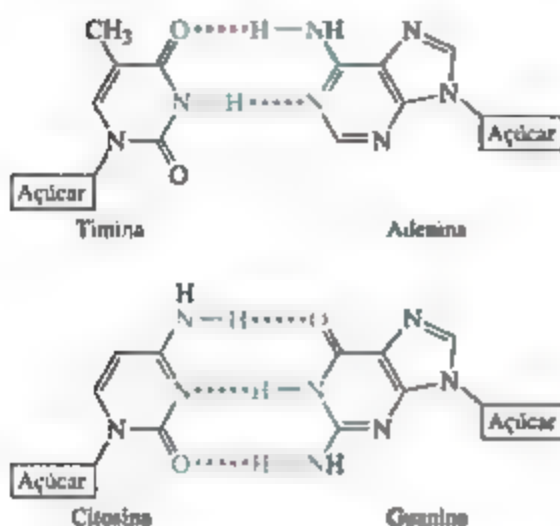
11.77 No diclorometano, CH_2Cl_2 (μ = 1,60 D), a contribuição da força de dispersão para as forças de atração intermoleculares é cerca de cinco vezes maior que a contribuição das forças dipolo–dipolo. Em comparação ao CH_2Cl_2, você acha que a importância relativa da contribuição dipolo–dipolo aumentaria ou diminuiria (a) no dibromometano (μ = 1,43 D), (b) no difluorometano (μ = 1,93 D)? (c) Explique.

11.78 Quando um átomo ou um grupo de átomos são substituídos por um átomo de H no benzeno (C_6H_6), os pontos de ebulição se alteram. Explique a ordem dos seguintes pontos de ebulição: C_6H_6 (80 °C), C_6H_5Cl (132 °C), C_6H_5Br (156 °C), C_6H_5OH (182 °C).

11.79 Do ponto de vista atômico, o DNA de dupla hélice (Figura 24.30) se parece com uma escada em caracol; os "degraus da escada" consistem em moléculas unidas por ligações de hidrogênio. O açúcar e os grupos fosfato formam os lados da

escada. A seguir, são mostradas as estruturas dos pares de bases adenina–timina (AT) e guanina–citosina (GC):

Timina Adenina

Citosina Guanina

Você pode ver que os pares de bases AT são mantidos unidos por duas ligações de hidrogênio e os pares de bases GC são mantidos unidos por três ligações de hidrogênio. Que par de bases é mais estável ao aquecimento? Por quê?

11.80 O etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$) é o principal componente dos anticongelantes. É um líquido ligeiramente viscoso, não muito volátil à temperatura ambiente, e com um ponto de ebulição de 198 °C. O pentano (C_5H_{12}), com aproximadamente a mesma massa molecular, é um líquido não viscoso altamente volátil à temperatura ambiente e cujo ponto de ebulição é de 36,1 °C. Explique as diferenças nas propriedades físicas das duas substâncias.

11.81 Use os pontos de ebulição normais

propano (C_3H_8) −42,1 °C

butano (C_4H_{10}) −0,5 °C

pentano (C_5H_{12}) 36,1 °C

hexano (C_6H_{14}) 68,7 °C

heptano (C_7H_{16}) 98,4 °C

para estimar o ponto de ebulição normal do octano (C_8H_{18}). Explique a tendência dos pontos de ebulição.

11.82 Uma das características mais atraentes dos líquidos iônicos é a sua baixa pressão de vapor, que por sua vez tende a torná-los não inflamáveis. Por que líquidos iônicos têm pressões de vapor mais baixas que a maioria dos líquidos moleculares em temperatura ambiente?

11.83 (a) Quando você se exercita vigorosamente, você transpira. Como isso ajuda o seu corpo a se resfriar? (b) Um frasco de água está ligado a uma bomba de vácuo. Poucos momentos depois que a bomba é ligada, a água começa a ferver. Depois de alguns minutos, a água começa a congelar. Explique por que esses processos ocorrem.

11.84 A tabela a seguir apresenta a pressão de vapor do hexafluorobenzeno (C_6F_6) como uma função da temperatura:

Temperatura (K)	Pressão de vapor (torr)
280,0	32,42
300,0	92,47
320,0	225,1
330,0	334,4
340,0	482,9

(a) Ao colocar esses dados de maneira adequada em um gráfico, determine se a equação de Clausius–Clapeyron (Equação 11.1) é obedecida. Em caso afirmativo, use o seu gráfico para determinar ΔH_{vap} do C_6F_6. (b) Utilize esses dados para determinar o ponto de ebulição do composto.

11.85 Suponha que a pressão de vapor de uma substância é medida em duas temperaturas diferentes. (a) Com base na equação de Clausius–Clapeyron (Equação 11.1), derive a seguinte relação entre as pressões de vapor, P_1 e P_2, e as temperaturas absolutas em que elas foram medidas, T_1 e T_2:

$$\ln\frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

(b) A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, sendo um dos componentes principais o octano ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$). O octano tem uma pressão de vapor de 13,95 torr a 25 °C e uma pressão de vapor de 144,78 torr a 75 °C. Com base nesses dados e na equação do item (a), calcule o calor de vaporização do octano. (c) Consulte a equação do item (a) e os dados indicados no item (b) para calcular o ponto de ebulição normal do octano. Compare sua resposta com a obtida no Exercício 11.80. (d) Calcule a pressão de vapor do octano a −30 °C.

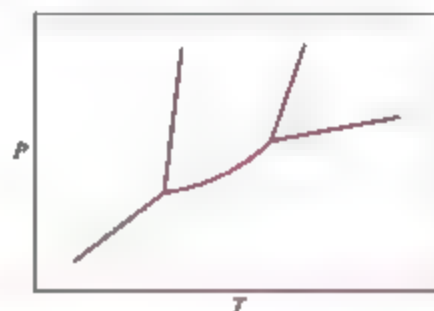
11.86 Os seguintes dados apresentam as temperaturas a que determinadas pressões de vapor são alcançadas pelo diclorometano (CH_2Cl_2) e iodeto de metila (CH_3I):

Pressão de vapor (torr)	10,0	40,0	100,0	400,0
T para CH_2Cl_2 (°C)	−43,3	−22,3	−6,3	24,1
T para CH_3I (°C)	−45,8	−24,2	−7,0	25,3

(a) Qual das duas substâncias espera-se que tenha as maiores forças dipolo–dipolo? Qual deverá ter as maiores forças de dispersão? Com base em suas respostas, explique por que é difícil prever qual composto seria mais volátil. (b) Qual composto você espera que tenha o ponto de ebulição mais elevado? Confira sua resposta em um livro de referência como o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (c) A ordem de volatilidade dessas duas substâncias se altera à medida que a temperatura aumenta. Que quantidade deve ser diferente para as duas substâncias para que esse fenômeno ocorra? (d) Fundamente sua resposta ao item (c), fazendo um gráfico apropriado.

11.87 O naftaleno ($C_{10}H_8$) é o principal ingrediente das bolas de naftalina tradicionais. Seu ponto de fusão normal é 81 °C; seu ponto de ebulição normal, 218 °C; seu ponto triplo, 80 °C a 1.000 Pa. Com base nesses dados, construa um diagrama de fases do naftaleno, classificando todas as regiões do diagrama.

11.88 Um relógio com um mostrador de cristal líquido (LCD) não funciona corretamente quando é exposto a baixas temperaturas durante uma viagem à Antártida. Explique por que o LCD pode não funcionar bem em baixas temperaturas.

11.89 Determinada substância líquida cristalina tem o diagrama de fases mostrado na figura a seguir. Por analogia ao diagrama de fases de uma substância líquida não cristalina, identifique a fase presente em cada área.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

11.90 (a) Em nível molecular, que fator é responsável pelo aumento constante na viscosidade com o aumento da massa molecular na série de hidrocarbonetos mostrada na Tabela 11.5? (b) Embora a viscosidade varie em um fator de mais de dois na série do hexano ao nonano, a tensão superficial a 25 °C aumenta apenas cerca de 20% na mesma série. Como você explica isso? (c) O álcool *n*-octílico [$CH_3(CH_2)_7OH$] tem uma viscosidade de $1,01 \times 10^{-2}$ kg/m-s, muito maior que o nonano, com aproximadamente a mesma massa molecular. O que explica essa diferença? Como sua resposta se relaciona à diferença nos pontos de ebulição normais dessas duas substâncias?

11.91 A acetona [$(CH_3)_2CO$] é amplamente usada como um solvente industrial. (a) Represente a estrutura de Lewis da molécula de acetona e determine a geometria em torno de cada átomo de carbono. (b) A molécula da acetona é polar ou apolar? (c) Que tipos de forças de atração intermoleculares há entre as moléculas de acetona? (d) O 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) tem massa molecular muito semelhante à da acetona, mas a acetona entra em ebulição a 56,5 °C e o 1-propanol a 97,2 °C. Explique a diferença.

11.92 A tabela mostrada a seguir lista os calores molares de vaporização de vários compostos orgânicos. Use exemplos específicos dessa lista para ilustrar de que maneira o calor de vaporização varia de acordo com (a) a massa molar, (b) o formato da molécula, (c) a polaridade da molécula, (d) as interações entre as ligações de hidrogênio. Explique essas comparações em termos da natureza das forças intermoleculares aplicadas. (Você pode achar útil representar a fórmula estrutural de cada composto.)

Composto	Calor de vaporização (kJ/mol)
$CH_3CH_2CH_3$	19,0
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	27,6
$CH_3CHBrCH_3$	31,8
CH_3COCH_3	32,0
$CH_3CH_2CH_2Br$	33,6
$CH_3CH_2CH_2OH$	47,3

11.93 A pressão de vapor do etanol (C_2H_5OH) a 19 °C é 40,0 torr. Uma amostra de 1,00 g de etanol é colocada em um recipiente de 2,00 L a 19 °C. Se o recipiente fosse fechado e o etanol atingisse o equilíbrio com seu vapor, quantos gramas de etanol líquido permaneceriam?

11.94 O butano líquido (C_4H_{10}) é armazenado em garrafas para ser utilizado como combustível. O ponto de ebulição normal do butano é listado como −0,5 °C. (a) Suponha que o tanque esteja sob a luz do sol e atinja uma temperatura de 35 °C. Você espera que a pressão no tanque seja maior ou menor que a pressão atmosférica? De que modo a pressão dentro do tanque depende da quantidade de butano líquido que há dentro dele? (b) Suponhamos que

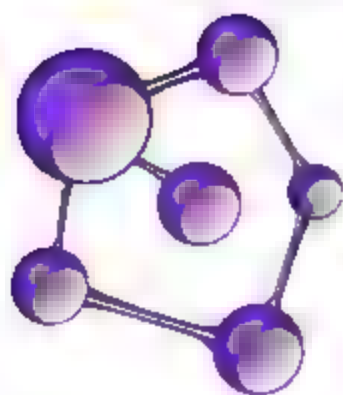
a válvula do tanque esteja aberta e alguns litros de butano escapem rapidamente. O que você acha que aconteceria com a temperatura do butano líquido remanescente no tanque? Explique. (c) Quanto calor deve ser adicionado para vaporizar 250 g de butano se o calor de vaporização dele é 21,3 kJ/mol? Que volume essa quantidade de butano ocupa a 755 torr e 35 °C?

11.95 Com base na informação dos Apêndices B e C, calcule a massa mínima, em gramas, de propano, $C_3H_8(g)$, que deve ser comprimida para fornecer a energia necessária para converter 5,50 kg de gelo à temperatura de −20 °C em água em estado líquido a 75 °C.

11.96 A pressão de vapor de um líquido volátil pode ser determinada ao borbulhar lentamente um volume conhecido do gás nele, em temperatura e pressão conhecidos. Em um experimento, 5,00 L de gás N_2 passam através de 7,2146 g de benzeno líquido (C_6H_6) a 26,0 °C. O líquido remanescente após o experimento pesa 5,1493 g. Considerando que o gás fica saturado com vapor de benzeno e que o volume total de gás, bem como a temperatura, permanecem constantes, qual é a pressão de vapor do benzeno em torr?

11.97 A umidade relativa do ar é igual à razão entre a pressão parcial da água no ar e a pressão de vapor em equilíbrio da água na mesma temperatura multiplicado por 100%. Se a umidade relativa do ar é 58% e sua temperatura é 68 °F, quantas moléculas de água estão presentes em um cômodo que mede 12 pés × 10 pés × 8 pés?

ELABORE UM EXPERIMENTO

Os fluidos hidráulicos são usados para transferir energia em máquinas hidráulicas assim como controladores de voo em aeronaves, equipamentos de escavação e freios hidráulicos. A energia é transferida pelo líquido, que é distribuída através de mangueiras e de tubos por meio de várias bombas e válvulas. Imagine que um líquido orgânico é necessário para servir como um fluido hidráulico em uma faixa de temperaturas. Os três isômeros do hexanol tem hipoteticamente a potência adequada. Esses compostos possuem esqueleto de carbono com seis grupos −OH no primeiro, segundo ou terceiro carbono da cadeia. (Ver a Seção 2.9 para a nomenclatura das substâncias orgânicas simples). Essas três substâncias ainda terão diferentes propriedades fundamentais semelhantes. (a) Que propriedades seriam importantes nessa aplicação? (b) Depois de ter identificado pelo menos duas propriedades necessárias para a aplicação, descreva os experimentos que você realizaria para determinar qual dos três álcoois seria o mais adequado para ser utilizado como um fluido hidráulico. (c) A classe de compostos chamados *hexanodióis* está relacionada aos hexanóis, exceto pelo fato de ter dois grupos −OH ligados ao esqueleto de seis carbonos. Levante uma hipótese de como as propriedades fundamentais que você discutiu aqui mudariam a substância de um hexanol para um hexanodiol. Seus procedimentos experimentais poderiam ser usados para explorar essas propriedades para os hexanodióis?

12 SÓLIDOS E MATERIAIS MODERNOS

Dispositivos modernos, como computadores e telefones celulares, são construídos a partir de sólidos com propriedades físicas muito específicas. Por exemplo, o circuito integrado que serve como base para dispositivos eletrônicos é construído usando semicondutores como o silício, metais como o cobre e isolantes como o óxido de háfnio.

Quase exclusivamente, cientistas e engenheiros recorrem aos sólidos na produção de muitos materiais usados em uma série de outras tecnologias, a exemplo de: *ligas* em ímãs e turbinas de avião, *semicondutores* em células solares e diodos emissores de luz, e *polímeros* em aplicações biomédicas e embalagens. Os químicos têm contribuído para a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais, seja inventando novas substâncias, seja desenvolvendo meios de processar materiais naturais para produzir substâncias com propriedades elétricas, magnéticas, ópticas ou mecânicas específicas. Neste capítulo, vamos explorar as estruturas e as propriedades dos sólidos. Ao fazer isso, examinaremos alguns dos materiais sólidos usados na tecnologia moderna.

12.1 | CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS

Os sólidos podem ser tão duros quanto o diamante ou macios como a cera. Alguns conduzem a eletricidade facilmente, enquanto outros, não. O formato de alguns sólidos pode ser facilmente manipulado, enquanto outros são quebradiços e resistentes a qualquer alteração em sua forma. As propriedades físicas, assim como as estruturas dos sólidos, são determinadas pelo tipo de ligação que são estabelecidas entre os átomos. Podemos classificar os sólidos de acordo com essas ligações (Figura 12.1).

A existência dos **sólidos metálicos** está diretamente atrelada ao "mar" de elétrons de valência deslocalizados que é compartilhado por todos os átomos. Essa forma de ligação permite que os metais conduzam eletricidade. Também é responsável pelo fato de que a maioria dos metais são relativamente fortes sem serem quebradiços. Os **sólidos iônicos** resultam da atração eletrostática mútua entre cátions e ânions. As diferenças entre a ligação iônica e a metálica tornam as propriedades elétricas e mecânicas dos sólidos iônicos muito diferentes das dos metais. sólidos iônicos não são bons condutores de eletricidade e são quebradiços. Já os **sólidos de rede covalente** resultam de uma extensa rede de ligações covalentes, que por sua vez podem gerar materiais extremamente duros, a exemplo do

O QUE VEREMOS

12.1 | Classificação dos sólidos Veremos que os sólidos podem ser classificados de acordo com o tipo de ligação que une os átomos. Essa classificação nos ajuda a fazer previsões gerais sobre as propriedades dos sólidos.

12.2 | Estruturas dos sólidos Aprenderemos que, nos *sólidos cristalinos*, os átomos estão dispostos em um padrão ordenado e repetitivo, mas nos *sólidos amorfos* esse ordenamento está ausente. Estudaremos *estruturas* e *células unitárias*, que definem os padrões de repetição que caracterizam os sólidos cristalinos.

12.3 | Sólidos metálicos Examinaremos as propriedades e as estruturas dos metais. Aprenderemos que muitos metais apresentam estruturas nas quais os átomos estão empacotados o mais próximo possível uns dos outros. Examinaremos vários tipos de *ligas*, ou seja, materiais formados por mais de um elemento e que exibem propriedades características de um metal.

12.4 | Ligação metálica Analisaremos com mais detalhes as ligações metálicas e como elas são responsáveis pelas propriedades dos metais no que diz respeito a dois modelos: o *modelo do mar de elétrons* e o modelo do orbital molecular. Aprenderemos como a sobreposição de orbitais atômicos dá origem a *bandas* nos metais.

12.5 | Sólidos iônicos Examinaremos as estruturas e as propriedades de sólidos cuja existência se deve às atrações mútuas entre cátions e ânions. Aprenderemos como as estruturas de sólidos iônicos dependem do tamanho relativo dos íons e de sua estequiometria.

12.6 | Sólidos moleculares Analisaremos brevemente os sólidos que são formados quando moléculas se unem por meio de forças intermoleculares fracas.

12.7 | Sólidos de rede covalente Exploraremos os sólidos em que os átomos se unem por redes extensas de ligações covalentes. Aprenderemos como a estrutura eletrônica e as propriedades dos *semicondutores* diferem das dos metais.

12.8 | Polímeros Investigaremos os *polímeros* — moléculas de cadeia longa em que um monômero, ou seja, uma unidade estrutural menor, se repete várias vezes. Veremos que tanto a forma molecular quanto as interações entre as cadeias poliméricas afetam as propriedades físicas dos polímeros.

12.9 | Nanomateriais Aprenderemos que as propriedades físicas e químicas dos materiais são alteradas quando os cristais tornam-se muito pequenos. Esses efeitos começam a surgir quando os materiais têm tamanhos da ordem de 1–100 nm. Exploraremos formas do carbono de baixa dimensionalidade — fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno.

A TELA SENSÍVEL AO TOQUE (*TOUCH SCREEN*) DE UM *SMARTPHONE* é constituída de materiais que são eletronicamente conectados a uma fonte de energia, permitindo que ela emita luz. Cada *pixel* mostrado aqui é formado por diodos emissores de luz (LEDs), feitos de materiais que produzem luz com cores específicas em resposta a uma tensão aplicada. Cada *pixel* deve ligar ou desligar em menos de um milésimo de segundo em resposta ao toque. Dispositivos como esse não seriam possíveis sem o avanço no desenvolvimento de materiais poliméricos de estado sólido.

Sólidos metálicos

Extensas redes de átomos unidos por ligações metálicas (Cu, Fe)

Sólidos iônicos

Extensas redes de íons unidos por interações íon–íon (NaCl, MgO)

Sólidos de rede covalente

Extensas redes de átomos unidos por ligações covalentes (C, Si)

Sólidos moleculares

Moléculas discretas unidas por forças intermoleculares (HBr, H_2O)

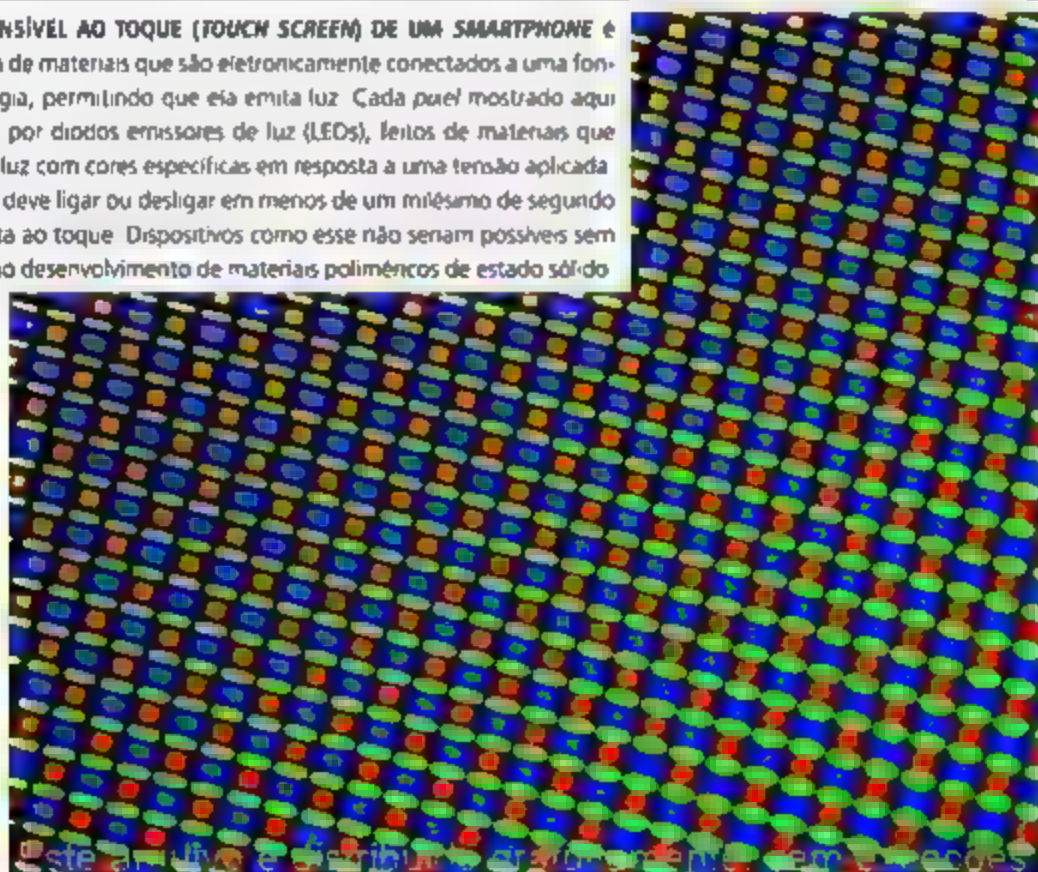
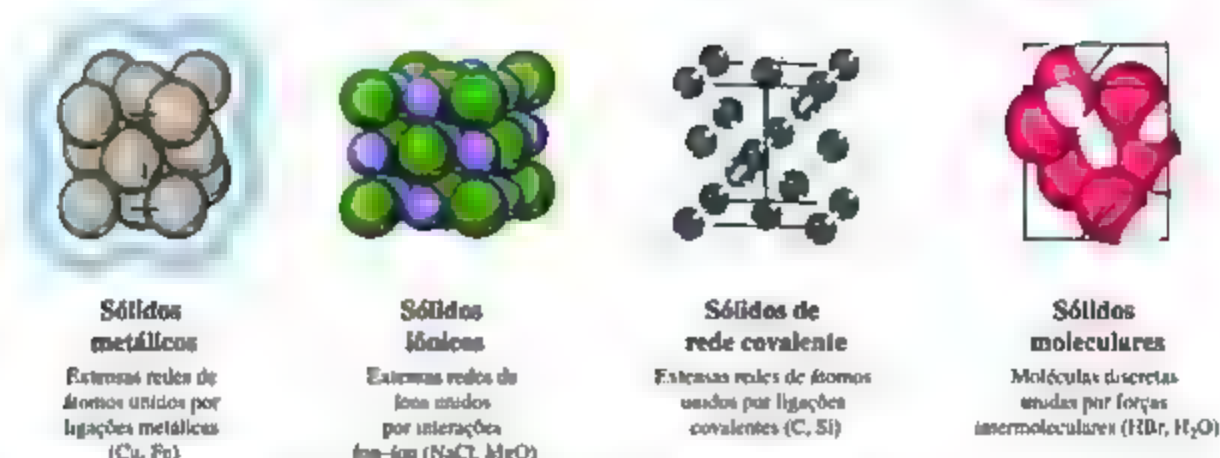



Figura 12.1 Classificação e exemplos de sólidos de acordo com o tipo de ligação predominante.

diamante, e são também responsáveis pelas propriedades especiais dos semicondutores. Por fim, os **sólidos moleculares** resultam das forças intermoleculares que estudamos no Capítulo 11: forças de dispersão, interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Uma vez que essas forças são relativamente fracas, os sólidos moleculares tendem a ser macios e apresentar pontos de fusão baixos.

Também vamos estudar duas classes de sólidos que não se enquadram perfeitamente nas categorias precedentes: polímeros e nanomateriais. Os **polímeros** contêm longas cadeias de átomos (geralmente de carbono), em que os átomos em uma determinada cadeia estão conectados por ligações covalentes, e as cadeias adjacentes se ligam umas às outras por forças intermoleculares mais fracas, na maior parte das vezes. Os polímeros geralmente são mais fortes e têm pontos de fusão mais elevados que os sólidos moleculares, além de serem mais flexíveis que os sólidos metálicos, iônicos ou de rede covalente. Os **nanomateriais** são sólidos nos quais as dimensões dos cristais foram reduzidas à ordem de 1–100 nm. Como veremos, as propriedades dos materiais convencionais são alteradas quando seus cristais ficam desse tamanho.

12.2 | ESTRUTURAS DOS SÓLIDOS

SÓLIDOS AMORFOS E CRISTALINOS

Sólidos contêm um grande número de átomos. Por exemplo, um diamante de 1 quilate tem um volume de 57 mm^3 e $1{,}0 \times 10^{22}$ átomos de carbono. Contudo, como podemos descrever um conjunto tão grande de átomos? Felizmente, as estruturas de muitos sólidos apresentam padrões que se repetem nas três dimensões. Podemos imaginar que o sólido consiste no empilhamento de um grande número de pequenas unidades estruturais idênticas, assim como uma parede, que pode ser construída mediante o empilhamento de tijolos idênticos.

Sólidos nos quais os átomos estão dispostos em um padrão de repetição ordenada são chamados de **sólidos cristalinos**. Esses sólidos geralmente têm superfícies planas, também chamadas de *faces*, que formam ângulos definidos umas com as outras. Os arranjos ordenados dos átomos que produzem essas faces também fazem com que os sólidos tenham formas extremamente regulares (**Figura 12.2**). São exemplos de sólidos cristalinos o cloreto de sódio, o quartzo e o diamante.

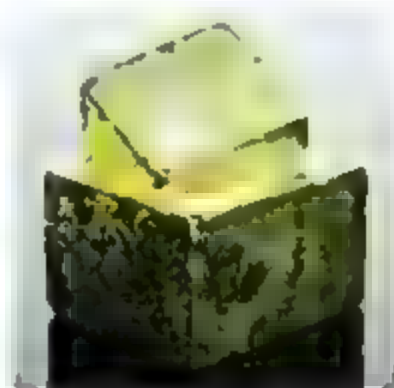
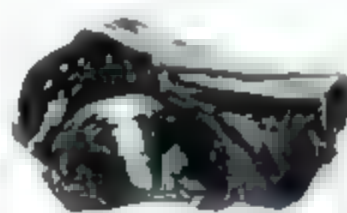
Sólidos amorfos (do grego, "sem forma") não apresentam o ordenamento encontrado nos sólidos cristalinos. Em nível atômico, as estruturas dos sólidos amorfos

Pirita de ferro (FeS_2), um sólido cristalino

Obsidiana (geralmente $KAlSi_3O_8$), um sólido amorfo

Figura 12.2 **Exemplos de sólidos cristalinos e amorfos** Os átomos em sólidos cristalinos se repetem segundo um padrão ordenado e periódico, produzindo faces bem definidas em nível macroscópico. Esse ordenamento não é observado em sólidos amorfos como a obsidiana (vidro vulcânico).

são similares às estruturas dos líquidos, mas moléculas, átomos e/ou íons não têm a liberdade de movimento característica dos líquidos. Os sólidos amorfos não têm as faces e as formas bem definidas de um cristal. Exemplos de sólidos amorfos comuns são a borracha, o vidro e a obsidiana (vidro vulcânico).

CÉLULAS UNITÁRIAS E ESTRUTURAS CRISTALINAS

Em um sólido cristalino, existe uma unidade de repetição relativamente pequena, chamada **célula unitária**, constituída de um arranjo singular de átomos e que representa a estrutura do sólido. A estrutura do cristal pode ser construída mediante o empilhamento dessa unidade ao longo das três dimensões. Assim, a estrutura de um sólido cristalino é definida (a) pela forma e tamanho da célula unitária, e (b) pela posição dos átomos dentro da célula unitária.

O padrão geométrico dos pontos em que as células unitárias se organizam é chamado de **estrutura cristalina**. Na verdade, a estrutura cristalina é um esqueleto abstrato (ou seja, imaginário). Podemos imaginar a formação da estrutura cristalina inteira construindo inicialmente o esqueleto e, em seguida, preenchendo cada célula unitária com o mesmo átomo ou grupo de átomos.

Antes de descrever as estruturas de sólidos, precisamos entender as propriedades da estrutura cristalina. É útil começar com estruturas bidimensionais porque elas são mais simples de visualizar que as tridimensionais. A **Figura 12.3** mostra um conjunto bidimensional de **pontos da rede cristalina**. Cada ponto da rede cristalina se encontra em um mesmo ambiente. As posições dos pontos da rede cristalina são definidas pelos **vetores de rede** *a* e *b*. Partindo de qualquer ponto da rede, é possível mover-se para um outro ponto da rede, somando múltiplos inteiros dos dois vetores da rede cristalina.*

O paralelogramo formado pelos vetores, ilustrado pela região sombreada na Figura 12.3, define a célula unitária. Em duas dimensões, as células unitárias devem *ficar lado a lado*, ou se ajustar no espaço de forma que cubram completamente a área da rede cristalina, sem deixar lacunas. Em três dimensões, as células unitárias devem estar empilhadas para preencher todo o espaço da rede.

Em uma rede cristalina bidimensional, as células unitárias podem assumir apenas uma das cinco formas mostradas na **Figura 12.4**. O tipo mais comum é a rede cristalina *oblíqua*. Nesta estrutura, os vetores de rede têm diferentes comprimentos, e o ângulo γ entre eles tem tamanho arbitrário, fazendo com que a célula unitária seja um paralelogramo

Figura 12.3 Rede cristalina bidimensional. Uma infinita variedade de pontos da rede cristalina é gerada ao somar os vetores de rede *a* e *b*. A célula unitária é um paralelogramo definido por esses vetores.

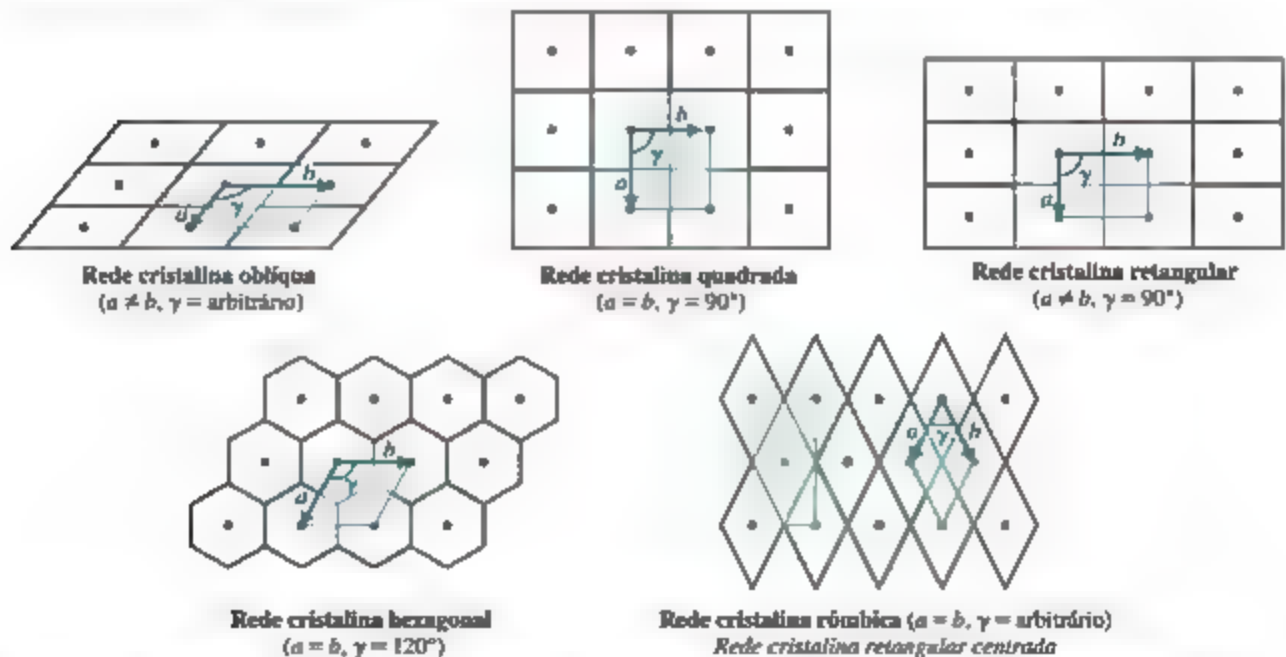



Figura 12.4 Os cinco tipos de redes cristalinas bidimensionais. A célula unitária primitiva de cada rede cristalina está sombreada em azul. Na rede cristalina rômbica, a célula unitária retangular centrada está sombreada em verde. Ao contrário da célula unitária rômbica primitiva, a célula centrada tem dois pontos da rede cristalina por célula unitária.

* Um vetor é uma quantidade que envolve uma direção e uma magnitude. As magnitudes dos vetores da Figura 12.3 são indicadas por seus comprimentos, e suas direções, por setas.

de forma arbitrária. Uma rede cristalina *quadrada* ocorre quando os *vetores de rede* são iguais em comprimento, e o ângulo entre eles é de 90°. Uma *rede cristalina retangular* é formada quando o ângulo entre os vetores de rede é 90°, mas os vetores apresentam comprimentos diferentes. O quarto tipo de rede cristalina bidimensional é a hexagonal,* em que *a* e *b* são têm o mesmo comprimento e γ é 120°. Se *a* e *b* tiverem comprimentos iguais, mas o ângulo entre eles for um valor diferente de 90° ou 120°, teremos uma *rede cristalina rômbica*. Para essa estrutura, uma célula unitária alternativa pode ser representada por um retângulo com pontos da rede cristalina nos vértices e no centro (ilustrado em verde na Figura 12.4). Por esse motivo, a rede cristalina rômbica geralmente é chamada de *rede cristalina retangular centrada*. As estruturas da Figura 12.4 representam cinco formas básicas: quadrados, retângulos, hexágonos, losangos (diamantes) e paralelogramos arbitrários. Outros polígonos, a exemplo dos pentágonos, não preenchem os espaços sem deixar lacunas, conforme a **Figura 12.5**.

Para entender os cristais reais, devemos considerar um ambiente em três dimensões. Uma estrutura tridimensional é definida por *três* vetores de rede *a*, *b* e *c* (**Figura 12.6**). Esses vetores definem um paralelepípedo (uma figura de seis lados cujas faces são paralelogramos), que é uma célula unitária descrita pelos comprimentos *a*, *b*, *c* das arestas das células e os ângulos α, β, γ entre as arestas. Existem sete formas possíveis para uma célula unitária tridimensional, como mostra a Figura 12.6.

Reflita

Imagine que você irá gerar uma rede cristalina tridimensional, usando primeiro os vetores *a* e *b*, que formam uma estrutura quadrada bidimensional. Em seguida, você acrescenta um terceiro vetor, *c*, que é de comprimento diferente e perpendicular aos dois primeiros. Qual das sete redes cristalinas tridimensionais podemos obter?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que existe uma rede cristalina retangular centrada, mas não uma rede cristalina quadrada centrada?

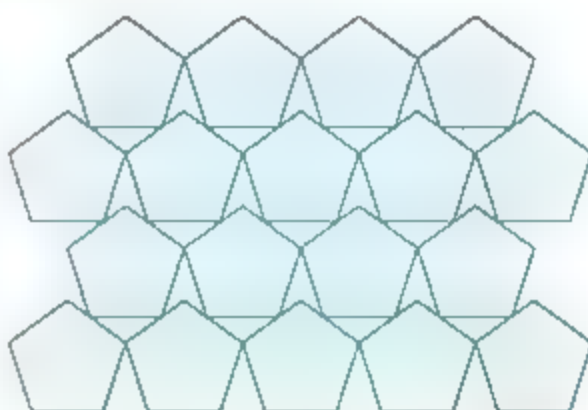



Figura 12.5 Nem todas as formas preenchem um espaço. Algumas formas geométricas não cobrem inteiramente uma superfície, como é mostrado para os pentágonos.

Se colocarmos um ponto da rede cristalina em cada vértice de uma célula unitária, teremos uma **rede cristalina primitiva**. As sete estruturas da Figura 12.6 são redes cristalinas primitivas. Também é possível gerar o que chamamos de *redes cristalinas centradas*, colocando pontos da rede cristalina adicionais em posições específicas na célula unitária. Isso é ilustrado por uma rede cristalina cúbica na **Figura 12.7**. Uma **rede cristalina cúbica de corpo centrado** tem um ponto da rede cristalina no centro da célula unitária, além dos demais pontos nos oito vértices. Uma **rede cristalina cúbica de face centrada** tem um ponto da rede cristalina no centro de cada uma das seis faces da célula unitária, além dos demais pontos nos

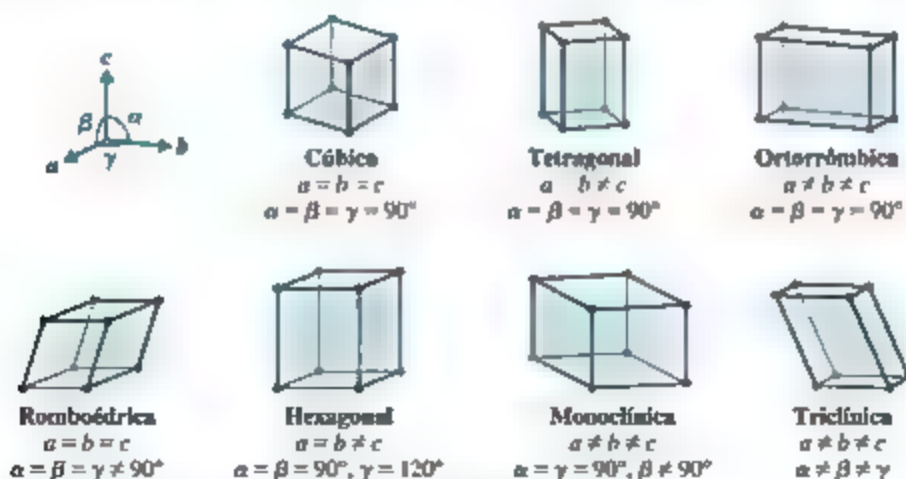



Figura 12.6 As sete redes cristalinas primitivas tridimensionais.

Figura 12.7 Os três tipos de rede cristalina cúbica

oito vértices. As redes cristalinas centradas também são observadas para outros tipos de células unitárias. Para os cristais, discutidos neste capítulo, será necessário considerar apenas as estruturas mostradas nas figuras 12.6 e 12.7.

PREENCHENDO A CÉLULA UNITÁRIA

A rede cristalina por si só não define uma estrutura cristalina. Para gerar esse tipo de estrutura, é preciso associar um átomo ou um grupo de átomos a cada ponto da rede cristalina. No caso mais simples, a estrutura cristalina consiste em átomos idênticos, e cada átomo encontra-se em um ponto da rede cristalina. Quando isso acontece, a estrutura cristalina e os pontos da rede cristalina apresentam padrões idênticos. Muitos elementos metálicos adotam tais estruturas, como veremos na Seção 12.3. Isso pode ocorrer somente com sólidos nos quais todos os átomos são idênticos; em outras palavras, *apenas substâncias simples* podem formar estruturas desse tipo. No caso de compostos, mesmo se colocássemos um átomo em cada ponto da rede cristalina, os pontos não seriam idênticos porque os átomos não são iguais.

Na maioria dos cristais, os átomos não coincidem exatamente com os pontos da rede cristalina. Em vez disso, um grupo de átomos, chamado de **padrão de repetição**, está associado a cada ponto da rede cristalina. A célula unitária contém um padrão de repetição específico de átomos, e a estrutura cristalina é construída mediante a repetição da célula unitária. Esse processo é ilustrado na **Figura 12.8** para um cristal bidimensional baseado em uma célula unitária hexagonal e um padrão de repetição formado por dois átomos de carbono. A estrutura bidimensional resultante em infinitos favos de mel representa um material cristalino bidimensional chamado de *grafeno*. Esse material apresenta tantas propriedades interessantes que seus descobridores ganharam o Prêmio Nobel de Física em 2010. Cada átomo de carbono faz uma ligação covalente com três átomos de carbono vizinhos, resultando na formação de uma folha infinita de anéis hexagonais interconectados.

A estrutura cristalina do grafeno ilustra duas características importantes dos cristais. Em primeiro lugar, vemos que não há átomos nos pontos da rede cristalina. Enquanto a maioria das estruturas que discutimos neste capítulo apresenta átomos nos pontos da rede cristalina,

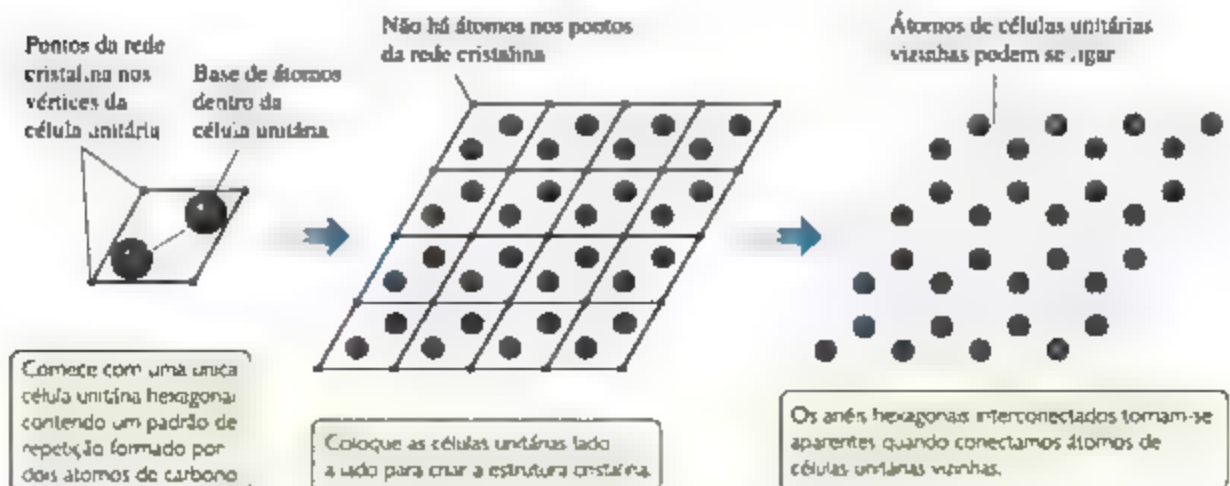



Figura 12.8 Estrutura bidimensional do grafeno, construída a partir de uma única célula unitária.

existem muitos exemplos onde isso não ocorre, como o grafeno. Assim, para construir uma estrutura, é necessário conhecer a localização e a orientação dos átomos no padrão de repetição com relação aos pontos da rede cristalina. Em segundo lugar, vemos que as ligações podem ser formadas entre átomos em células unitárias vizinhas, e que as ligações entre os átomos não precisam ser paralelas aos vetores de rede cristalina.

DIFRAÇÃO DE RA

Quando ondas de luz atravessam uma fenda estreita, elas são dispersadas de uma maneira que parecem se espalhar. Esse fenômeno físico é chamado de *difração*. Quando a luz atravessa muitas fendas uniformes e estreitas (uma *grade de difração*), as ondas espalhadas interagem e produzem um conjunto de bandas claras e escuras, conhecido como padrão de difração. As bandas claras correspondem à sobreposição construtiva das ondas de luz, e as bandas escuras correspondem à sobreposição destrutiva das ondas de luz. (Seção 9.8) A difração de luz mais eficiente ocorre quando o comprimento de onda da luz e a largura das fendas têm magnitudes similares.

O espaçamento entre as camadas de átomos em cristais sólidos geralmente é de cerca de 2 a 20 Å. Os comprimentos de onda de raios X também estão nessa faixa. Assim, um cristal pode servir como uma grade de difração efetiva para raios X. A difração de raios X resulta do seu espalhamento por um arranjo regular de átomos, moléculas ou íons. Muito do que sabemos sobre estruturas cristalinas deve-se à observação dos padrões de difração que surgem quando os raios X atravessam um cristal, uma técnica conhecida como *cristalografia de raios X*. Como mostra a **Figura 12.9**, um feixe monocromático de raios X atravessa um cristal. O padrão de difração resultante é registrado. Por muitos anos, os raios X difratados foram detectados através de filme fotográfico. Hoje, cristalógrafos utilizam um *detector de matriz*, isto é, um dispositivo análogo ao usado em câmeras digitais para capturar e medir as intensidades dos raios difratados.

O padrão de pontos no detector, ilustrado na Figura 12.9, depende do arranjo específico dos átomos no cristal. O espaçamento e a simetria dos pontos brilhantes, em que ocorre a interferência construtiva, fornecem informações sobre o tamanho e a forma da célula unitária. A intensidade dos pontos fornece informações que podem ser usadas para determinar a localização dos átomos dentro da célula unitária. Quando combinadas, essas duas informações oferecem a estrutura atômica que define o cristal.

A cristalografia de raios X é utilizada extensivamente para determinar as estruturas de moléculas em cristais. Os instrumentos utilizados para medir a difração de raios X, conhecido como *difratômetros de raios X*, são controlados agora por computadores e tornando a coleta dos dados de difração totalmente automatizada. O padrão de difração de um cristal pode ser determinado com muita precisão e rapidez (algumas vezes, em questão de horas), embora milhares de pontos de difração sejam medidos. Assim, *softwares* são usados para analisar os dados de difração e determinar a estrutura e o arranjo das moléculas no cristal. A difração de raios X é uma técnica importante em indústrias, como as de fabricação de aço e cimento, bem como na indústria farmacêutica.

***Exercícios relacionados:* 12.113, 12.114, 12.115**

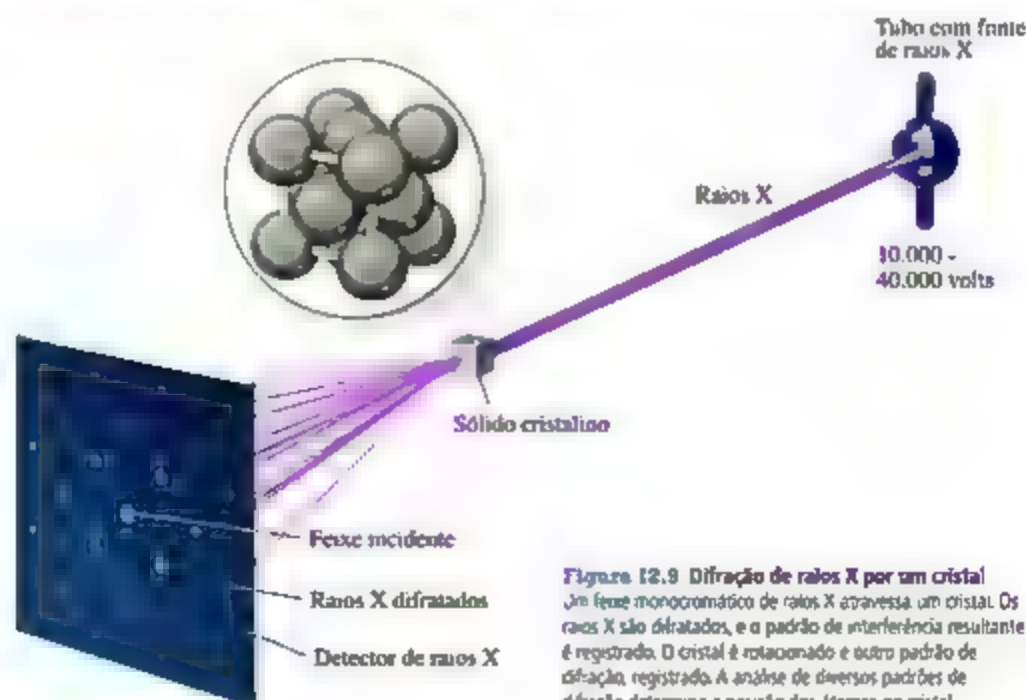



Figura 12.9 Difração de raios X por um cristal
Um feixe monocromático de raios X atravessa um cristal. Os raios X são difratados, e o padrão de interferência resultante é registrado. O cristal é rotacionado e outro padrão de difração, registrado. A análise de diversos padrões de difração determina a posição dos átomos no cristal.

12.3 | SÓLIDOS METÁLICOS

Sólidos metálicos, também chamados apenas de *metais*, são inteiramente constituídos de átomos metálicos. A ligação nos metais é muito forte por causa de forças de dispersão, mas não há elétrons de valência suficientes para formar ligações covalentes entre os átomos. As *ligações metálicas* acontecem porque os elétrons de valência estão *deslocalizados* em todo o sólido. Isto é, os elétrons de valência não estão associados aos átomos ou a ligações específicas, mas espalhados por todo o sólido. Na verdade, podemos visualizar um metal como um conjunto de íons positivos imersos em um "mar" de elétrons de valência deslocalizados.

Você provavelmente já segurou um pedaço de fio de cobre ou um parafuso de ferro. Talvez tenha visto até mesmo a superfície de uma peça recém-cortada de sódio metálico. Essas substâncias, embora diferentes umas das outras, apresentam certas semelhanças que nos permitem classificá-las como metálicas. Uma superfície de metal limpa tem um brilho característico, além disso, metais transmitem uma sensação fria ao toque, que está relacionada à sua alta condutividade térmica (capacidade de conduzir calor). Metais também apresentam alta condutividade elétrica; isso significa que partículas eletricamente carregadas fluem com facilidade através deles. A condutividade térmica de um metal costuma acompanhar a sua condutividade elétrica. A prata e o cobre, por exemplo, que possuem as condutividades elétricas mais elevadas entre os elementos, também apresentam as maiores condutividades térmicas.

A maioria dos metais é *maleável*, ou seja, eles podem ser achatados em folhas finas, e *dúcteis*, e ser transformados em fios (**Figura 12.10**). Essas propriedades indicam que os átomos são capazes de deslizar uns sobre os outros. Os sólidos iônicos e de rede covalente não apresentam esse tipo de comportamento; geralmente são quebradiços.

Figura 12.10 Maleabilidade e ductilidade. A folha de ouro demonstra a maleabilidade característica dos metais, e o fio de cobre demonstra sua ductilidade.

Reflita

Os átomos de metais deslizam facilmente uns sobre os outros quando uma força mecânica é aplicada. Você sabe por que isso não se aplica aos sólidos iônicos?

ESTRUTURAS DOS SÓLIDOS METÁLICOS

As estruturas cristalinas de muitos metais são tão simples que podemos produzi-las colocando um único átomo em cada ponto da rede cristalina. Três redes cristalinas cúbicas são mostradas na **Figura 12.11**. Metais com uma estrutura cúbica primitiva são raros; um dos poucos exemplos é o polônio radioativo. O ferro, o cromo, o sódio e o tungstênio são exemplos de metais cúbicos de corpo centrado. Já o alumínio, o chumbo, o cobre, a prata e o ouro são exemplos de metais cúbicos de face centrada.

Observe na linha de baixo da Figura 12.11 que os átomos nos vértices e nas faces de uma célula unitária não ficam totalmente dentro dela. Esses átomos são compartilhados por células unitárias vizinhas. Um átomo que fica no vértice de uma célula unitária é compartilhado por outras oito células unitárias, e apenas 1/8 deste átomo pertence à uma determinada célula unitária. Como um cubo tem oito vértices, cada célula unitária cúbica primitiva tem $(1/8) \times 8 = 1$ átomo, como mostra a **Figura 12.12(a)**. Do mesmo modo, cada célula unitária cúbica de corpo centrado [Figura 12.12 (b)] tem dois átomos, $(1/8) \times 8 = 1$ nos vértices e 1 no centro da célula unitária. Átomos que estão localizados na face de uma célula unitária, como os dos metais cúbicos de face centrada, são compartilhados por duas células unitárias, de modo que apenas metade desse átomo pertence à cada célula unitária. Portanto, uma célula unitária cúbica de face centrada [Figura 12.12 (c)] tem quatro átomos, $(1/8) \times 8 = 1$ átomo nos vértices e $(1/2) \times 6 = 3$ átomos nas faces.

A **Tabela 12.1** resume como a parte fracional de cada átomo pertencente à uma célula unitária depende da localização desse átomo dentro da célula.

Tabela 12.1 Fração de um átomo como uma função da localização dentro da célula unitária.*

Localização do átomo	Número de células unitárias que compartilham o átomo	Fração de átomo dentro de cada célula unitária
Vértice	8	1/8 ou 12,5%
Aresta	4	1/4 ou 25%
Face	2	1/2 ou 50%
Qualquer outro lugar	1	1 ou 100%

*Apenas a posição do centro do átomo que interessa. Considera-se que os átomos próximos das fronteiras da célula unitária (mas não em um vértice, aresta ou face) estão localizados 100% dentro da célula unitária.

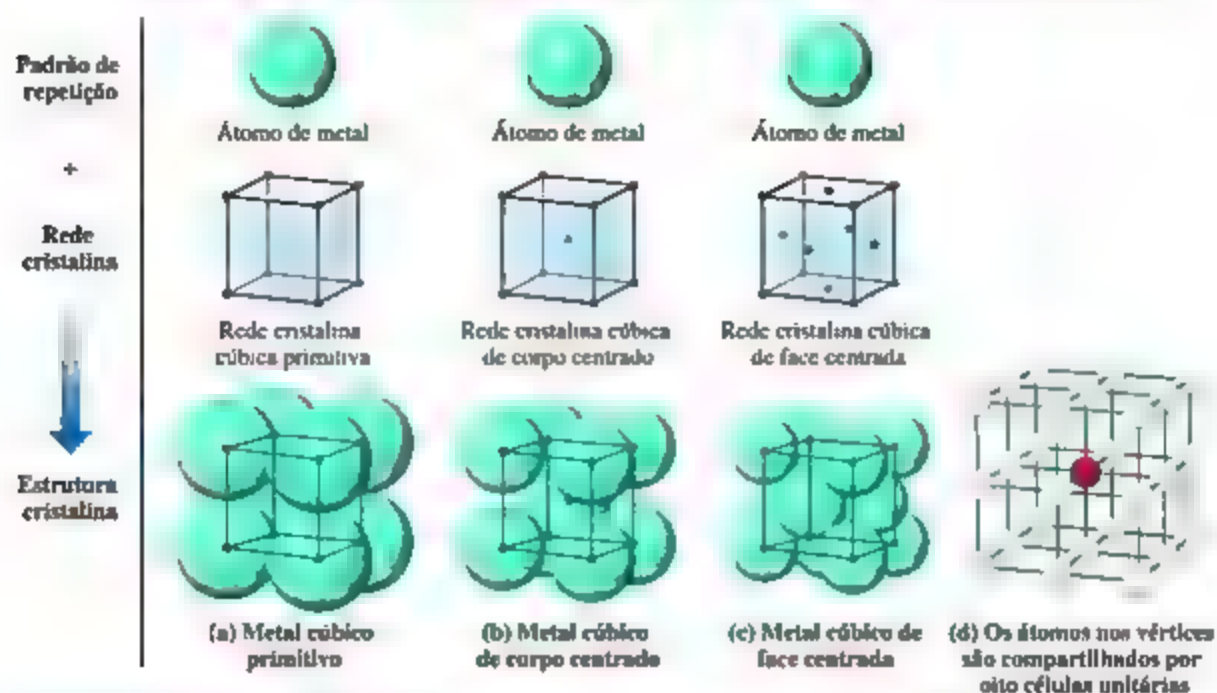



Figura 12.11 Estruturas de metais (a) cúbicos primitivos, (b) cúbicos de corpo centrado e (c) cúbicos de face centrada. Cada estrutura pode ser gerada pela combinação de um padrão de repetição com um único átomo e a estrutura apropriada. (d) Átomos nos vértices (um mostrado em vermelho) são compartilhados entre oito células unitárias cúbicas vizinhas.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual dessas células unitárias representa o empacotamento mais denso de esferas?

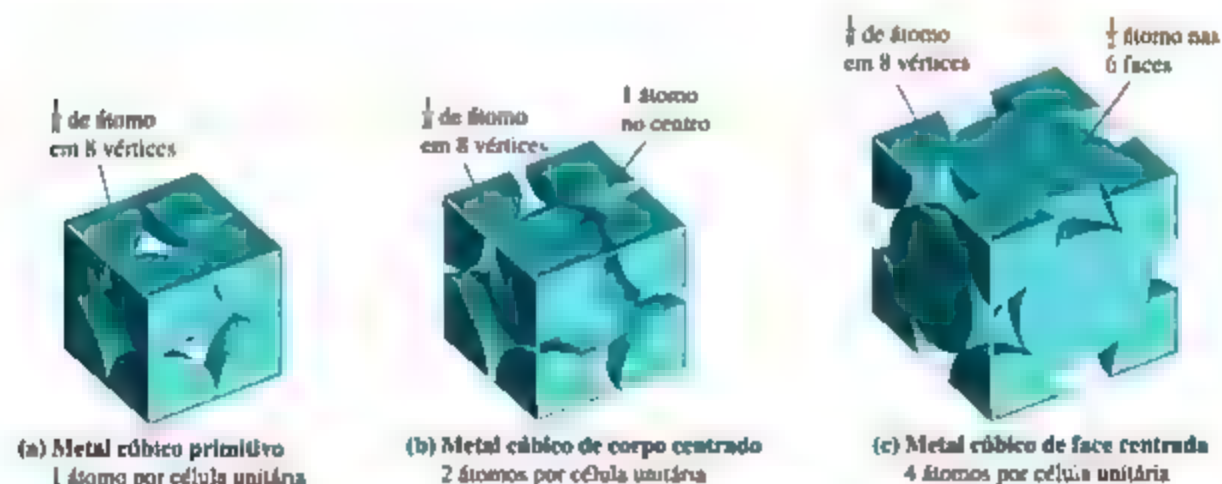



Figura 12.12 Representação do preenchimento espacial de células unitárias para metais com estrutura cúbica. Apenas a porção de cada átomo pertencente à cada célula unitária é mostrada.

EMPACOTAMENTO DENSO

A escassez de elétrons de valência e o fato de eles serem compartilhados por todos os átomos torna favorável o empacotamento denso dos átomos de um metal. Uma vez que podemos considerar os átomos como objetos esféricos, entendemos as estruturas dos metais considerando a maneira com que as esferas estão empacotadas. O modo mais eficaz de empacotar uma camada de esferas de mesmo tamanho é colocar seis esferas em torno de cada uma, ilustrada pela parte superior da **Figura 12.13**. Para formar uma estrutura tridimensional, precisamos empilhar camadas adicionais no topo

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Que tipo de rede cristalina bidimensional descreve a estrutura de uma única camada de átomos densamente empacotados?

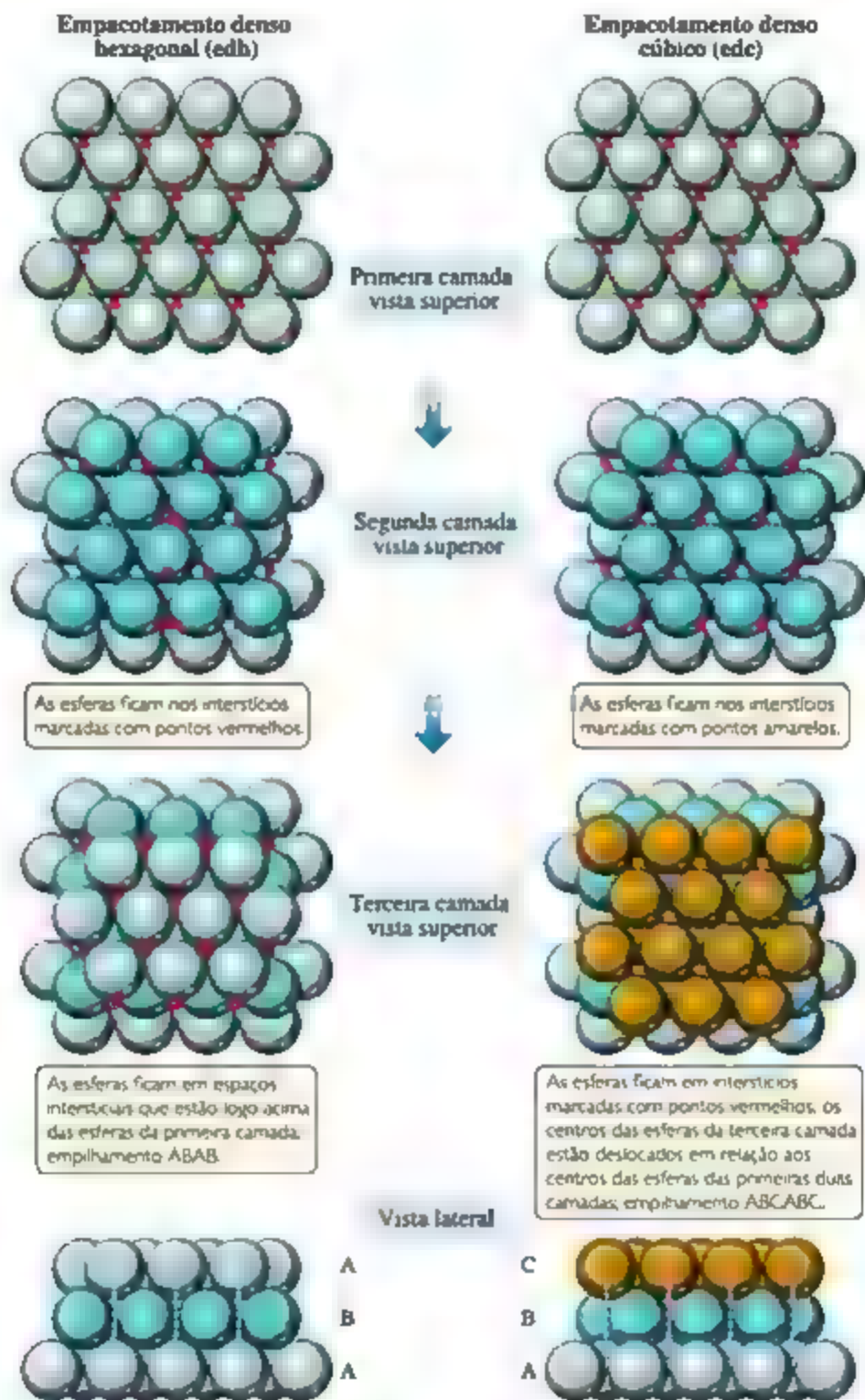



Figura 12.13 Empacotamento de esferas de mesmo tamanho. O empacotamento denso hexagonal (à esquerda) e o empacotamento denso cúbico (à direita) são maneiras igualmente eficazes de empilhar esferas. Os pontos vermelhos e amarelos indicam as posições dos interstícios entre os átomos.

dessa camada de base. Para aumentar a eficácia do empacotamento, a segunda camada de esferas deve ficar nos interstícios formados pelas esferas da primeira camada. Podemos colocar a próxima camada de átomos nos interstícios marcados pelo ponto amarelo ou naqueles marcados pelo ponto vermelho (percebendo que as esferas são grandes demais para preencher simultaneamente os dois conjuntos de espaços intersticiais). Para evitar discussões, colocamos arbitrariamente a segunda camada nos interstícios em amarelo.

Para a terceira camada, podemos escolher entre dois locais para posicionar as esferas. Uma possibilidade é colocar a terceira camada nos interstícios que estão logo acima das esferas da primeira camada. Isso é feito no lado esquerdo da Figura 12.13, como mostram as linhas tracejadas em vermelho na visão lateral. Continuando com esse padrão, a quarta camada ficaria diretamente sobre as esferas da segunda camada, resultando no padrão de empilhamento ABAB, visto no lado esquerdo, chamado de **empacotamento denso hexagonal** (cdh). Alternativamente, as esferas da terceira camada poderiam ficar exatamente sobre os interstícios que foram marcados com pontos vermelhos na primeira camada. Nesse arranjo, as esferas da terceira camada não ficam diretamente sobre as esferas de nenhuma das duas primeiras camadas, como mostram as linhas tracejadas em vermelho no lado inferior direito da Figura 12.13. Se essa sequência se repetir em camadas subsequentes, teremos o padrão de empilhamento ABCABC, mostrado à direita e conhecido como **empacotamento denso cúbico** (cdc). Tanto no empacotamento denso hexagonal quanto no empacotamento denso cúbico, cada esfera tem 12 vizinhas equidistantes mais próximas: seis vizinhas na mesma camada, três na camada superior e três na camada de baixo. Dizemos que cada esfera tem um **número de coordenação** 12. O número de coordenação representa o número de átomos que circundam um determinado átomo em uma estrutura cristalina.

A estrutura estendida de um metal com empacotamento denso hexagonal é mostrada na **Figura 12.14(a)**. Existem dois átomos na célula unitária hexagonal primitiva, um de cada camada. Nenhum dos dois fica diretamente sobre os pontos da rede cristalina, que estão localizados nos vértices da célula unitária. A presença de dois átomos na célula unitária está de acordo com a sequência de empilhamento ABAB de duas camadas associadas ao empacotamento denso hexagonal.

Embora não seja óbvio, a estrutura que resulta do empacotamento denso cúbico tem uma célula unitária idêntica à célula unitária cúbica de face centrada, mostrada na Figura 12.11(c). A relação entre o empilhamento de camadas ABC e a célula unitária cúbica de face centrada é apresentada na Figura 12.14(b). Nessa figura, vemos que as camadas são empilhadas perpendicularmente ao corpo diagonal da célula unitária cúbica.

Reflita

Em estruturas metálicas, a eficiência do empacotamento (ver *Exercício resolvido 12.1*) aumenta ou diminui quando o número de vizinhos mais próximos (o número de coordenação) diminui?

Vista lateral

Vista lateral

Vista da célula unitária

(a) Metal com empacotamento hexagonal

Vista da célula unitária

(b) Metal com empacotamento cúbico

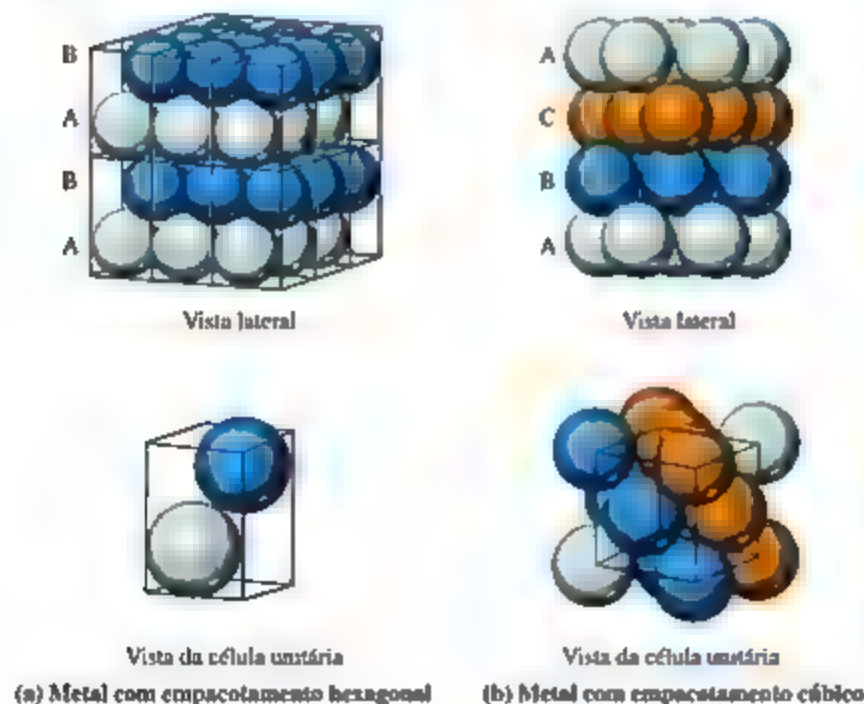



Figura 12.14 As células unitárias para (a) um metal com empacotamento hexagonal e (b) um metal com empacotamento cúbico denso. As linhas contínuas indicam os limites da célula unitária. As cores são usadas para distinguir as camadas de átomos.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 12.1

Cálculo da eficiência do empacotamento

Não é possível empilhar esferas sem deixar alguns espaços vazios entre elas. A *eficiência do empacotamento* representa a fração de espaço em um cristal que é efetivamente ocupado por átomos. Sabendo disso, determine a eficiência do empacotamento de um metal cúbico de face centrada.

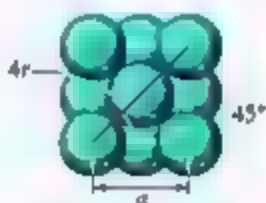
SOLUÇÃO

Analise Devemos determinar o volume ocupado pelos átomos localizados na célula unitária e dividir esse número pelo volume da célula unitária.

Planeje Podemos calcular o volume ocupado pelos átomos multiplicando o número de átomos por célula unitária pelo volume de uma esfera, $4\pi r^3/3$. Para determinar o volume da célula unitária, em primeiro lugar, é necessário identificar a direção ao longo da qual os átomos entram em contato uns com os outros. Podemos, então, utilizar a geometria para expressar o comprimento da aresta da célula unitária cúbica, a, de acordo com os raios dos átomos. Uma vez que conhecemos o comprimento da aresta, o volume da célula é simplesmente a^3.

Resolva Como mostra a Figura 12.12, um metal cúbico de face centrada tem quatro átomos por célula unitária. Portanto, o volume ocupado pelos átomos é:

$$\text{Volume ocupado} = 4 \times \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) = \frac{16\pi r^3}{3}$$

Para um metal cúbico de face centrada, os átomos tocam-se mutuamente ao longo da diagonal de uma face da célula unitária:

Portanto, uma diagonal que cruza uma face da célula unitária é igual a quatro vezes o raio atômico, r. Usando trigonometria simples e a identidade $\cos(45°) = \sqrt{2}/2$, podemos mostrar que:

$$a = 4r\cos(45°) = 4r(\sqrt{2}/2) = (2\sqrt{2})r$$

Finalmente, calculamos a eficiência do empacotamento dividindo o volume ocupado por átomos pelo volume da célula unitária cúbica, a^3:

$$\text{Eficiência do empacotamento} = \frac{\text{volume dos átomos}}{\text{volume da célula unitária}} = \frac{(\frac{16}{3})\pi r^3}{(2\sqrt{2})^3 r^3} = 0{,}74 \text{ ou } 74\%$$

Para praticar: exercício 1

Considere a rede cristalina bidimensional quadrada da Figura 12.4. A "eficiência do empacotamento" para uma estrutura bidimensional seria a área dos átomos dividida pela área da célula unitária multiplicada por 100%. Qual é a eficiência do empacotamento de uma rede cristalina quadrada de átomos com raio $a/2$, que estão centrados nos pontos da rede cristalina? (a) 3,14%, (b) 15,7%, (c) 31,8%, (d) 74,0%, (e) 78,5%.

Para praticar: exercício 2

Determine a eficiência do empacotamento calculando a fração de espaço ocupada por átomos em um metal cúbico de corpo centrado.

LIGAS

Uma **liga** pode ser definida como um material formado por mais de um elemento resultando em propriedades características de um metal. As ligas metálicas são de grande importância uma vez que sua obtenção representa uma maneira eficiente de modificar as propriedades dos elementos metálicos puros. Por exemplo, em quase todas as aplicações cotidianas do ferro, este se encontra na forma de ligas; o aço inoxidável representa uma dessas ligas. O bronze é uma liga de cobre e estanho; já o latão, uma liga de cobre e zinco. O ouro puro é muito macio para ser usado em joias, mas ligas de ouro são muito mais duras (ver quadro *Química aplicada: ligas de ouro*). Outras ligas comuns são descritas na **Tabela 12.2**.

As ligas podem ser divididas em quatro categorias: ligas de substituição, ligas intersticiais, ligas heterogêneas e compostos intermetálicos. Ligas de substituição e ligas intersticiais são misturas homogêneas em que os componentes estão dispersos de forma aleatória e uniforme (**Figura 12.15**). ∞ (Seção 1.2) Sólidos que formam misturas homogêneas são chamados de soluções sólidas. Quando átomos do soluto em uma solução sólida estão em posições geralmente ocupadas por um átomo de solvente, temos uma **liga de substituição**. Quando átomos de soluto ocupam posições intersticiais nos "buracos" entre os átomos de solventes, temos uma **liga intersticial** (Figura 12.15).

Ligas de substituição são formadas quando os dois componentes metálicos apresentam características semelhantes quanto aos raios atômicos e às ligações químicas. Por exemplo, a prata e o ouro formam ligas ao longo de todas as faixas possíveis de composições. Quando os raios de dois metais diferem em mais de 15%, aproximadamente, a solubilidade costuma ser mais limitada.

Para que uma liga intersticial seja formada, os átomos do soluto devem ter um raio atômico de ligação muito

Tabela 12.2 Algumas ligas comuns.

Nome	Elemento principal	Composição típica (em massa)	Propriedades	Usos
Metal de Woods	Bismuto	50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd	Ponto de fusão baixo (70 °C)	Plugue de fusíveis, aspersores automáticos
Latão amarelo	Cobre	67% Cu, 33% Zn	Dúctil, pode ser bem polido	Componentes de disco rígido
Bronze	Cobre	88% Cu, 12% Sn	Resistente e quimicamente estável no ar seco	Liga importante para civilizações primitivas
Aço inoxidável	Ferro	80,6% Fe, 0,4% C, 18% Cr, 1% Ni	Resistente à corrosão	Panelas e instrumentos cirúrgicos
Solda de encanador	Chumbo	67% Pb, 33% Sn	Ponto de fusão baixo (275 °C)	Juntas de soldadura
Prata esterlina	Prata	92,5% Ag, 7,5% Cu	Superfície brilhante	Talheres
Amálgama dentária	Prata	70% Ag, 18% Sn, 10% Cu, 2% Hg	Fácil de moldar	Obturações dentárias
Peltre	Estanho	92% Sn, 6% Sb, 2% Cu	Ponto de fusão baixo (230 °C)	Louças, joias

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que determina qual espécie é o soluto e qual é o solvente em uma solução sólida?

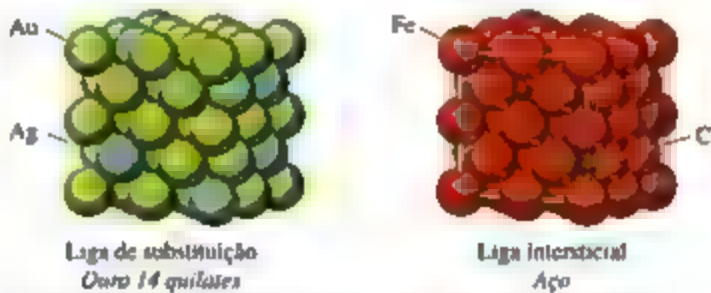



Figura 12.15 Distribuição de átomos de soluto e solvente em uma liga de substituição e em uma liga intersticial. Os dois tipos de liga são soluções sólidas e, portanto, misturas homogêneas.

menor que o dos átomos do solvente. Na maioria das vezes, o elemento intersticial é um não metal que faz ligações covalentes com os átomos de metal vizinhos. A presença de ligações extras proporcionadas pelo componente intersticial faz com que a estrutura do metal fique mais dura, mais forte e menos dúctil. Por exemplo, o aço, que é muito mais duro e forte que o ferro puro, é uma liga de ferro com 3% de carbono. Podem ser adicionados outros elementos para formar *ligas de aço*. Já o vanádio e o cromo podem ser adicionados para conferir força e para aumentar a resistência à fadiga e à corrosão.

Reflita

Você acha que a liga $PdB_{0,15}$ é uma liga de substituição ou uma liga intersticial?

Uma das ligas de ferro mais importantes é o aço inoxidável, que contém cerca de 0,4% de carbono, 18% de cromo e 1% de níquel. O cromo é obtido em um forno elétrico através da redução por carbono da cromita ($FeCr_2O_4$). O produto da redução é o *ferrocromo* ($FeCr_2$), que é adicionado em quantidade adequada ao ferro fundido para que se atinja a composição desejada do aço. A proporção de elementos presentes no aço pode variar bastante, resultando em uma variedade de propriedades físicas e químicas específicas aos materiais.

Em uma **liga heterogênea**, os componentes não são dispersos uniformemente. Por exemplo, a liga de perlita heterogênea contém duas fases (**Figura 12.16**). Uma fase é formada essencialmente de ferro cúbico de corpo centrado puro e a outra é o composto Fe_3C, conhecido como cementita. Em geral, as propriedades das ligas

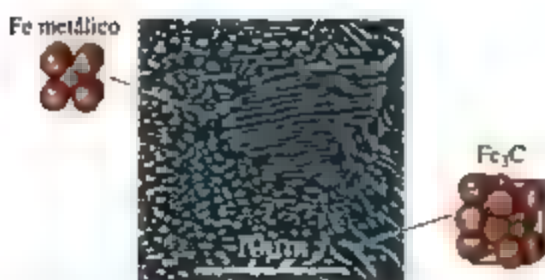



Figura 12.16 Visão microscópica da estrutura da liga heterogênea de perlita. As regiões escuras são ferro cúbico de corpo centrado, e as regiões mais claras, cementita, Fe_3C.

heterogêneas dependem tanto da composição quanto da maneira com que o sólido é formado a partir da mistura fundida. As propriedades de uma liga heterogênea formada por resfriamento rápido de uma mistura fundida são nitidamente diferentes das propriedades de uma liga formada por resfriamento lento da mesma mistura.

Compostos intermetálicos são compostos, e não misturas. Por serem compostos, eles têm propriedades definidas, e sua composição não varia. Além disso, os diferentes tipos de átomo em um composto intermetálico estão distribuídos de maneira ordenada em vez de aleatoriamente. A ordenação dos átomos em um composto intermetálico geralmente conduz a uma melhor estabilidade estrutural e a pontos de fusão mais elevados que os observados nos metais que o constituem. Essas características podem ser interessantes em aplicações em altas temperaturas. A desvantagem é que os compostos intermetálicos são frequentemente mais frágeis que as ligas de substituição.

Compostos intermetálicos desempenham um papel importante na sociedade moderna. O composto intermetálico Ni_3Al é um dos principais componentes de motores de aviões a jato por causa de sua resistência à temperaturas elevadas e sua densidade reduzida. Lâminas de barbear costumam ser revestidas com Cr_3Pt, elemento que garante a dureza necessária, permitindo que a lâmina fique cortante por mais tempo. Ambos os compostos têm a estrutura mostrada no lado esquerdo da **Figura 12.17**. O composto Nb_3Sn, também mostrado na Figura 12.17, é um supercondutor, ou seja, uma substância que, quando resfriada a uma temperatura abaixo de sua temperatura crítica, conduz eletricidade sem resistência. No caso do Nb_3Sn, a supercondutividade é observada somente quando a temperatura cai abaixo de 18 K. Supercondutores são utilizados nos ímãs de escâneres de ressonância magnética, amplamente utilizados no diagnóstico médico por imagem. (Seção 6.7) A necessidade de manter os ímãs resfriados a uma temperatura tão baixa é parte da razão pela qual os dispositivos de ressonância magnética têm um alto custo de operação. O composto intermetálico hexagonal $SmCo_5$, mostrado no lado direito da Figura 12.17, é usado na produção dos ímãs permanentes encontrados em *fones de ouvido* e em alto-falantes de alta fidelidade. Um composto da mesma categoria e com a mesma estrutura, $LaNi_5$, é utilizado como ânodo em pilhas de hidreto de níquel.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Na célula unitária ilustrada à direita, por que vemos oito átomos de Sm e nove átomos de Co se a fórmula empírica do composto é $SmCo_5$?

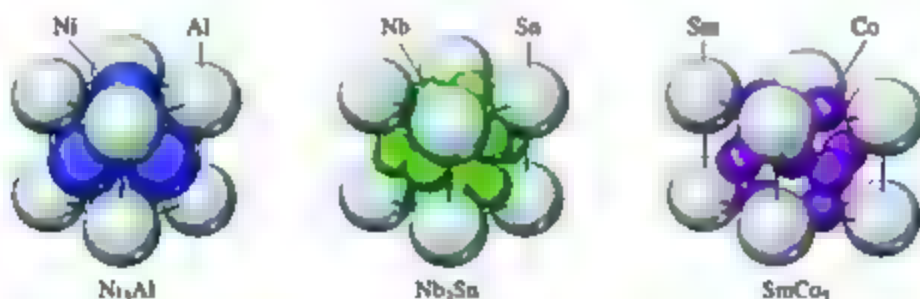



Figura 12.17 Três exemplos de compostos intermetálicos.

QUÍMICA APLICADA — LIGAS DE OURO

Há tempos que o ouro tem sido o metal escolhido para compor objetos decorativos, joias e moedas. Sua popularidade se deve à sua cor incomum (para um metal), inércia química e ao fato de poder ser facilmente moldado. No entanto, o ouro puro é muito macio para ser usado em diversas aplicações, incluindo a joalheria. Para aumentar sua resistência e dureza, bem como modificar sua cor, ele é frequentemente misturado a outros metais. No comércio de joias, o ouro puro é denominado ouro de 24 quilates.

O número de quilates diminui à medida que a percentagem de ouro em massa diminui. As ligas mais comuns usadas em joias são de 14 quilates, que é (14/24) × 100 = 58% de ouro, e 18 quilates, que é (18/24) × 100 = 75% de ouro.

A cor do ouro varia de acordo com os metais ligados a ele, que costumam ser a prata e/ou o cobre. Os três elementos cristalizam-se com uma estrutura cúbica de face centrada. O fato de os três elementos terem raios semelhantes (Au e Ag são quase do mesmo tamanho; e Cu é cerca de 11% menor) e cristalizarem com o mesmo tipo de estrutura torna possível a formação de ligas de substituição com quase qualquer composição. As variações na cor dessas ligas em função da composição são mostradas na **Figura 12.18**. Uma liga com quantidades iguais de ouro, prata e cobre assume a cor amarela dourada, associadas às joias de ouro. O ouro vermelho, ou ouro rosa, é uma liga mais rica em cobre. As ligas ricas em prata assumem uma tonalidade esverdeada, dando lugar eventualmente a cores prateadas e esbranquiçadas, quando a prata se torna o principal componente da liga.

Exercícios relacionados: 12.43, 12.44, 12.117

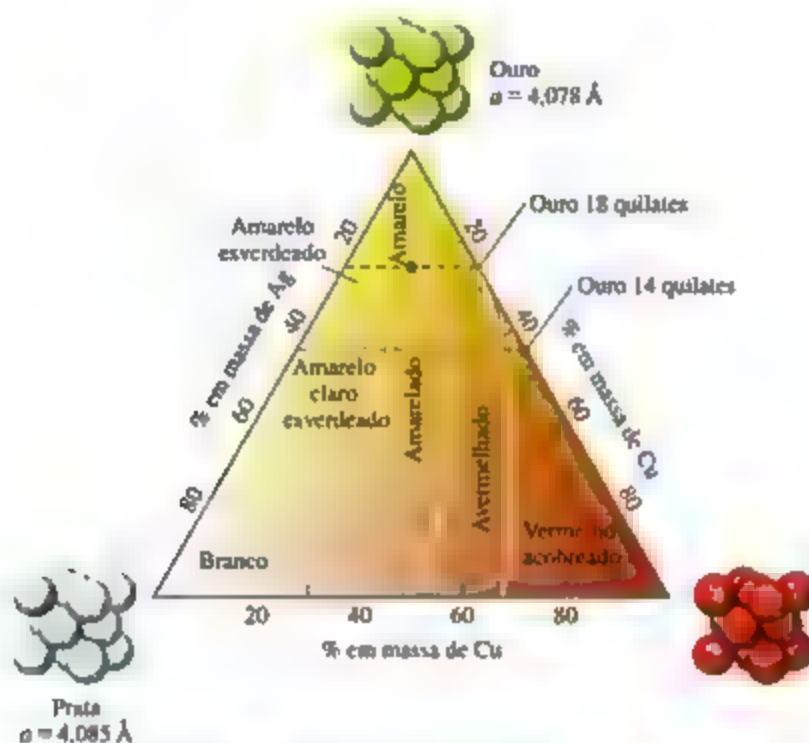



Figura 12.18 Cores de ligas Au–Ag–Cu de acordo com a composição.

12.4 | LIGAÇÃO METÁLICA

Considere os elementos do terceiro período da tabela periódica (Na–Ar). O argônio, com oito elétrons de valência, tem um octeto completo; como resultado, ele não faz ligações. Por outro lado, o cloro, o enxofre e o fósforo formam moléculas (Cl_2, S_8 e P_4) em que os átomos fazem uma, duas e três ligações, respectivamente (**Figura 12.19**). O silício forma uma rede sólida extensa em que cada átomo está ligado a quatro vizinhos equidistantes. Cada um desses elementos faz ligações $8-N$, em que N é o número de elétrons de valência. Esse comportamento pode ser facilmente compreendido por meio da aplicação da regra do octeto.

Se a tendência $8-N$ continuasse da direita para a esquerda na tabela periódica, era de se esperar que o alumínio (três elétrons de valência) formasse cinco ligações. No entanto, assim como outros metais, o alumínio adota uma estrutura empacotada com os 12 átomos vizinhos mais próximos. O magnésio e o sódio também adotam estruturas metálicas. Qual é a causa dessa mudança abrupta no mecanismo preferencial de ligação? A resposta, como mencionado anteriormente, é que os metais não possuem elétrons suficientes na camada de valência para satisfazer aos requisitos necessários para a formação de uma ligação localizada envolvendo o compartilhamento de pares de elétrons. Em resposta a essa deficiência, os elétrons de valência são compartilhados por todos os átomos. Uma estrutura na qual os átomos estão empacotados facilita esse compartilhamento deslocalizado dos elétrons.

MODELO DO MAR DE ELÉTRONS

Um modelo simples que explica algumas das características mais importantes dos metais é o **modelo do mar de elétrons**, que representa o metal como um conjunto de cátions metálicos em um "mar" de elétrons de valência (**Figura 12.20**). Nos metais, os elétrons sofrem atração eletrostática pelos cátions e se distribuem uniformemente por toda a estrutura. Apesar da mobilidade eletrônica,

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais destas ilustrações representam moléculas?

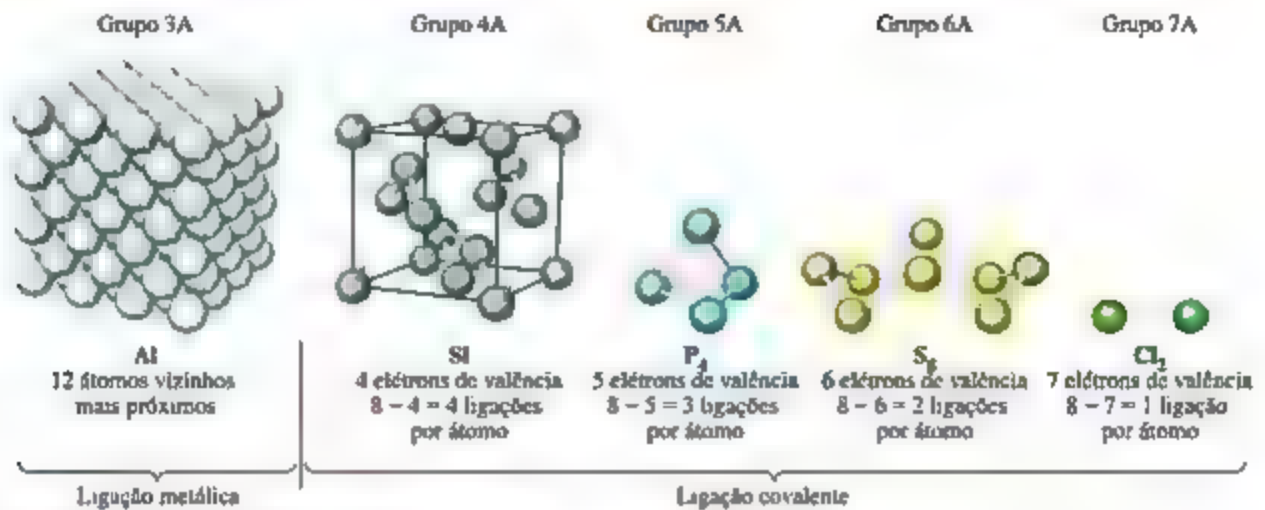



Figura 12.19 Ligações para elementos do terceiro período.

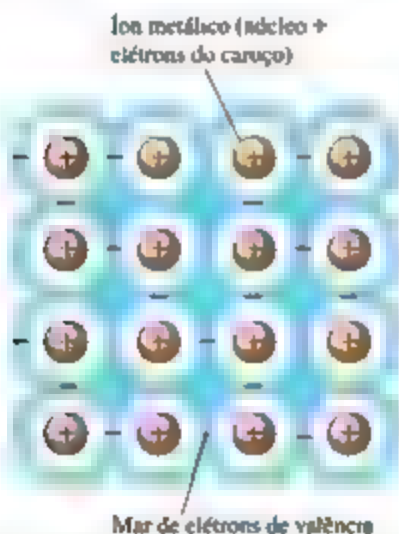



Figura 12.20 Modelo do mar de elétrons para a ligação metálica. Os elétrons de valência deslocalizados formam um mar de elétrons livres, que circunda e liga um grande conjunto de íons metálicos.

nenhum elétron em particular está preso a qualquer íon metálico específico. Deste modo, quando uma tensão é aplicada a um fio de metal, os elétrons que apresentam cargas negativas fluem através do metal em direção à extremidade com carga positiva do fio.

A elevada condutividade térmica dos metais também é explicada pela presença de elétrons livres. O movimento dos elétrons em resposta a gradientes de temperatura permite a transferência imediata de energia cinética por todo o sólido.

A capacidade dos metais em se deformar (maleabilidade e ductilidade) pode ser explicada pelo fato de que os átomos de metal formam ligações com muitos de seus vizinhos. Mudanças nas posições dos átomos ocasionadas pela mudança de forma do metal são parcialmente ajustadas por uma redistribuição dos elétrons.

MODELO DO ORBITAL MOLECULAR

Embora o modelo de mar de elétrons funcione surpreendentemente bem, dada a sua simplicidade, ele não explica adequadamente muitas propriedades dos metais. Por exemplo, de acordo com o modelo, a força da ligação entre os átomos de metal deve aumentar constantemente à medida que o número de elétrons de valência aumenta, resultando em um aumento correspondente dos pontos de fusão. No entanto, elementos próximos ao meio da série de metais de transição, ao contrário dos que estão na extremidade, têm os pontos de fusão mais altos em seus respectivos períodos (**Figura 12.21**). Essa tendência implica que a força da ligação metálica primeiro aumenta com o aumento do número de elétrons e, em seguida, diminui. Tendências semelhantes são observadas ao analisar outras propriedades físicas dos metais, assim como o ponto de ebulição, o calor de fusão e a dureza.

Para obter uma descrição mais precisa das ligações em metais, devemos retomar a teoria do orbital molecular. Nas seções 9.7 e 9.8, aprendemos como orbitais moleculares são criados a partir da sobreposição de orbitais atômicos. Vamos rever brevemente algumas regras da teoria do orbital molecular:

1. Orbitais atômicos se combinam para formar orbitais moleculares que podem se estender ao longo de toda a molécula.
2. Um orbital molecular pode conter zero, um ou dois elétrons.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual elemento de cada período tem o ponto de fusão mais alto? Em cada caso, o elemento está no início, no meio ou no final do seu período?

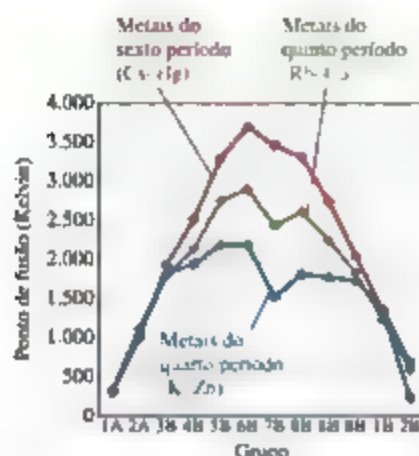



Figura 12.21 Pontos de fusão de metais do quarto, do quinto e do sexto período.

3. O número de orbitais moleculares em uma molécula é igual ao número de orbitais atômicos que se combinam para formar orbitais moleculares.
4. A adição de elétrons a um orbital molecular ligante fortalece a ligação, enquanto a adição de elétrons a orbitais moleculares antiligantes enfraquece a ligação.

As estruturas eletrônicas de sólidos cristalinos e pequenas moléculas têm tantas semelhanças quanto diferenças. Para ilustrar, considere a maneira como o diagrama do orbital molecular para uma cadeia de átomos de lítio muda à medida que aumentamos o comprimento da cadeia (**Figura 12.22**). Cada átomo de lítio tem um orbital 2*s* semipreenchido em sua camada de valência. O diagrama do orbital molecular do Li_2 é análogo ao de uma molécula de H_2: um orbital molecular ligante preenchido e um orbital molecular antiligante vazio com um plano nodal entre os átomos. (Seção 9.7) Para o Li_4, há quatro orbitais moleculares que vão do orbital de menor energia, onde as interações orbitais são completamente ligantes (sem planos nodais), ao orbital de maior energia (três planos nodais).

À medida que o comprimento da cadeia aumenta, o número de orbitais moleculares também aumenta. Independentemente do comprimento da cadeia, os orbitais de menor energia são sempre os mais ligantes, e os orbitais de maior energia, sempre os mais antiligantes. Além disso, como cada átomo de lítio tem apenas um orbital atômico na camada de valência, o número de orbitais moleculares é igual ao número de átomos de lítio na cadeia. Além disso, como cada átomo de lítio tem um elétron de valência, metade dos orbitais moleculares está totalmente ocupada e a outra metade está vazia, independentemente do comprimento da cadeia.*

Se a cadeia se tornar muito longa, haverá tantos orbitais moleculares que a separação de energia entre eles será muito pequena. À medida que o comprimento da cadeia se tornar infinito, os estados permitidos de energia formarão uma **banda** contínua. Em um cristal grande o suficiente para ser visto a olho nu (ou com um microscópio óptico), o número de átomos é extremamente grande. Consequentemente, a estrutura eletrônica do cristal é como a da cadeia infinita, composta por bandas, ilustrada pelo lado direito da Figura 12.22.

As estruturas eletrônicas da maioria dos metais são mais complicadas que as mostradas na Figura 12.22. Isso ocorre porque precisamos considerar mais de um tipo de orbital atômico em cada átomo. Como cada tipo de orbital pode dar origem a sua própria banda, a estrutura eletrônica de um sólido geralmente consiste em uma série de bandas. A estrutura eletrônica de um sólido macroscópico é chamada de **estrutura de banda**.

A estrutura de banda de um metal típico é mostrada de forma esquematizada na **Figura 12.23**. O preenchimento de elétrons que é representado corresponde ao níquel metálico, mas as características básicas desse processo para os outros metais é semelhante. A configuração eletrônica de um átomo de níquel é $[Ar]4s^2 3d^8$, ilustrado pelo lado esquerdo da Figura 12.23. As bandas de energia formadas a partir de cada um desses orbitais são mostradas no lado direito. Os orbitais 4*s*, 4*p* e 3*d* são tratados de maneira independente, sendo que cada um dá origem a uma banda de orbitais moleculares. Na prática, essas bandas sobrepostas não independem completamente umas das outras, mas essa simplificação é razoável, tendo em vista os nossos objetivos.

As bandas 4*s*, 4*p* e 3*d* diferem umas das outras na faixa de energia que abrangem (representada pelas alturas dos retângulos no lado direito da Figura 12.23) e no número de elétrons que podem acomodar (representado pela área dos retângulos). As bandas 4*s*, 4*p* e 3*d* podem acomodar 2, 6 e 10 elétrons por átomo, respectivamente, dois por orbital, como determina o princípio de exclusão de Pauli. (Seção 6.7) A faixa de energia abrangida pela banda 3*d* é menor que a faixa abrangida pelas bandas 4*s* e 4*p* pois os orbitais 3*d* são menores e, portanto, sobrepõem-se aos orbitais de átomos vizinhos de maneira menos eficaz.

Muitas propriedades dos metais podem ser entendidas ao analisar a Figura 12.23. Podemos pensar na banda de energia como um recipiente parcialmente cheio de elétrons. O preenchimento incompleto da banda de energia dá origem a propriedades metálicas características. Os elétrons que ocupam orbitais próximos do topo dos níveis ocupados

* Isso é verdade apenas para as cadeias com número par de átomos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como o espaçamento de energia entre orbitais moleculares é alterado à medida que o número de átomos na cadeia aumenta?

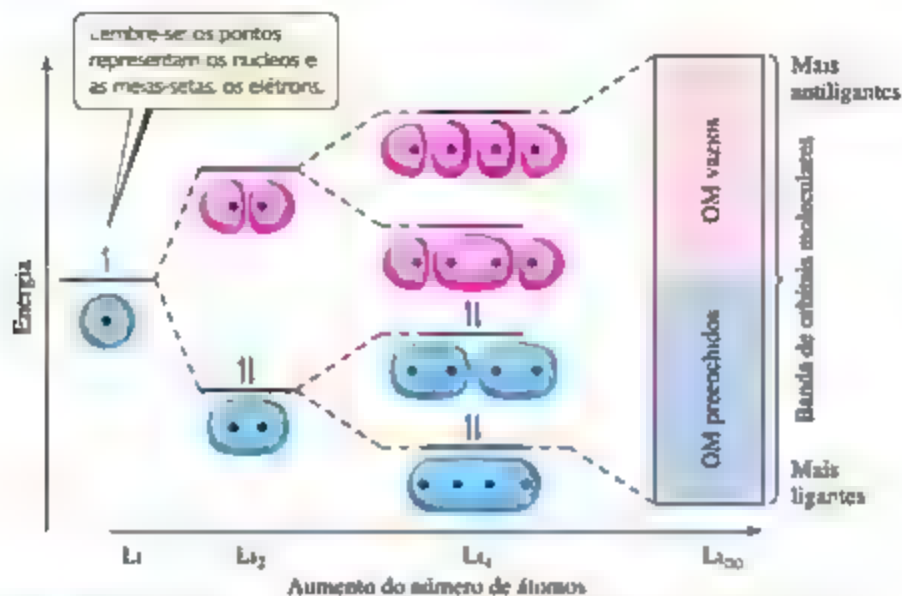



Figura 12.22 Níveis discretos de energia em moléculas individuais tornam-se bandas contínuas de energia em um sólido. Orbitais ocupados estão em azul, e orbitais vazios, em rosa.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se o metal fosse potássio em vez de níquel, que bandas — 4*s*, 4*p* e/ou 3*d* — seriam parcialmente ocupadas?

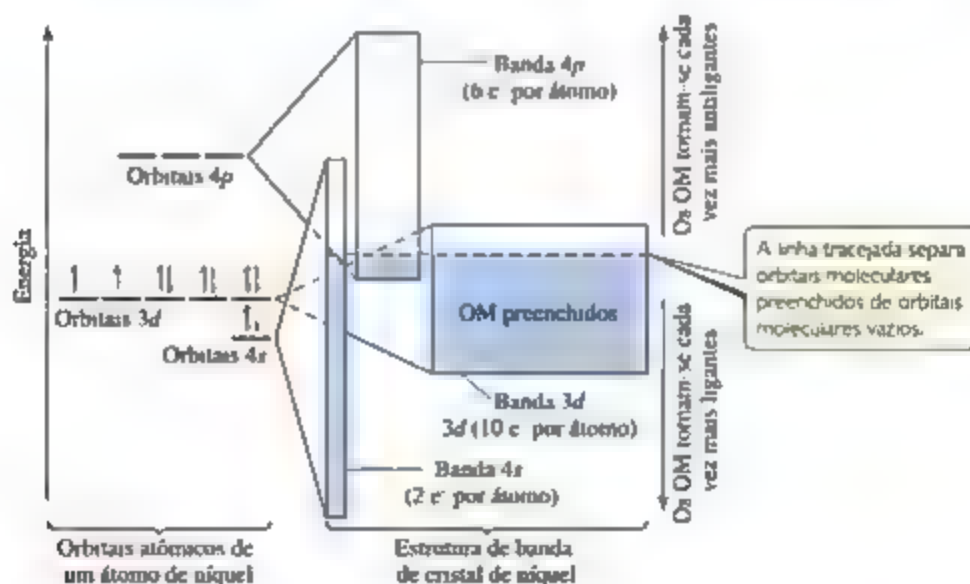



Figura 12.23 Estrutura eletrônica de bandas de energia do níquel.

precisam de muito pouca energia para serem "promovidos" aos orbitais de maior energia não ocupados. Sob a influência de qualquer fonte de excitação, como um potencial elétrico ou energia térmica, os elétrons se deslocam para níveis anteriormente vagos, passando a ficar livres para se mover pela estrutura e gerar condutividade elétrica e térmica.

Sem a sobreposição de bandas de energia, as propriedades periódicas dos metais não poderiam ser explicadas. Na ausência das bandas *d* e *p*, provavelmente a banda *s* seria semipreenchida nos metais alcalinos (grupo 1A) e completamente preenchida nos metais alcalino-terrosos (grupo 2A). Se isso fosse verdade, metais como o magnésio, o cálcio e o estrôncio não seriam bons condutores elétricos e térmicos, contrapondo as observações experimentais.

Enquanto a condutividade dos metais pode ser compreendida qualitativamente ao utilizar o modelo de mar de elétrons ou o modelo do orbital molecular, muitas propriedades físicas dos metais de transição, a exemplo dos pontos de fusão representados graficamente na Figura 12.21, podem ser explicadas apenas com o segundo modelo. O modelo do orbital molecular prevê que, inicialmente, a ligação torna-se mais forte à medida que o número de elétrons de valência aumenta e os orbitais de ligação estão cada vez mais populados. Após passar pelos elementos localizados no meio da série de metais de transição, as ligações tornam-se mais fracas uma vez que os elétrons começam a ocupar os orbitais antiligantes. Ligações fortes entre os átomos resultam em metais com ponto de ebulição e de fusão mais altos, calores de fusão mais altos, dureza mais elevada etc.

Reflita

Qual elemento, W ou Au, tem o maior número de elétrons em orbitais antiligantes? Qual tem o maior ponto de fusão?

12.5 | SÓLIDOS IÔNICOS

Sólidos iônicos são unidos pela atração eletrostática entre cátions e ânions, isto é, através de ligações iônicas. ∞ (Seção 8.2) Os elevados pontos de fusão e de ebulição dos compostos iônicos comprovam a magnitude das ligações iônicas. A força de uma ligação iônica depende da carga e do tamanho dos íons. Como discutido nos capítulos 8 e 11, as atrações entre cátions e ânions aumentam à medida que as cargas dos íons aumentam. Assim, o NaCl, no qual os íons têm cargas de 1+ e 1−, funde a 801 °C, enquanto o MgO, no qual os íons têm cargas de 2+ e 2−, funde a 2.852 °C. As interações entre cátions e ânions também aumentam à medida que os íons ficam menores, como podemos ver nos pontos de fusão de halogenetos de metais alcalinos na **Tabela 12.3**. Essas propensões refletem as tendências da energia reticular discutidas na Seção 8.2.

Embora sólidos metálicos e iônicos tenham pontos de fusão e ebulição elevados, as diferenças entre as ligações iônicas e metálicas são responsáveis por distinções importantes entre suas propriedades. Em compostos iônicos, os elétrons de valência estão confinados nos ânions em vez de estarem deslocalizados, dessa forma, os compostos iônicos são geralmente isolantes elétricos. Eles também tendem a ser quebradiços, uma propriedade que ocorre porque os íons de cargas iguais se repelem. Quando é aplicada uma tensão a um sólido iônico, como acontece na **Figura 12.24**, os planos de átomos, que antes tinham cátions e ânions lado a lado, se deslocam, colocando cátions ao lado de cátions e ânions ao lado de ânions. A repulsão resultante faz com que os planos se separem um do outro, uma propriedade útil na lapidação de certas pedras preciosas (como o rubi, formado principalmente de Al_2O_3).

ESTRUTURAS DE SÓLIDOS IÔNICOS

Assim como os sólidos metálicos, os sólidos iônicos tendem a adotar estruturas com um arranjo simétrico com empacotamento denso de átomos. No entanto, surgem diferenças importantes porque, nesse caso, deve-se empacotar esferas com diferentes raios e cargas opostas. Como os cátions são, muitas vezes, consideravelmente menores que os ânions ∞ (Seção 7.3), os números de coordenação em compostos iônicos são menores que os dos metais empacotados. Mesmo se cátions e ânions tivessem tamanhos iguais, as estruturas de empacotamento denso vistas nos metais não poderiam ser repetidas sem que os íons de mesma carga entrassem em contato. As repulsões entre íons de mesmo tipo fazem com que tais estruturas sejam desfavoráveis. As estruturas mais favoráveis são aquelas em que as distâncias entre cátions e ânions sejam tão curtas quanto os raios iônicos permitem e as distâncias ânions–ânions e cátions–cátions sejam maximizadas.

Reflita

É possível que todos os átomos de um composto iônico fiquem em pontos da rede cristalina, como nas estruturas metálicas mostradas na Figura 12.11?

Tabela 12.3 Propriedades dos halogenetos de metais alcalinos.

Composto	Distância entre o cátion e o ânion (Å)	Energia reticular (kJ/mol)	Ponto de fusão (°C)
LiF	2,01	1.030	845
NaCl	2,83	788	801
KBr	3,30	671	734
RbI	3,67	632	674

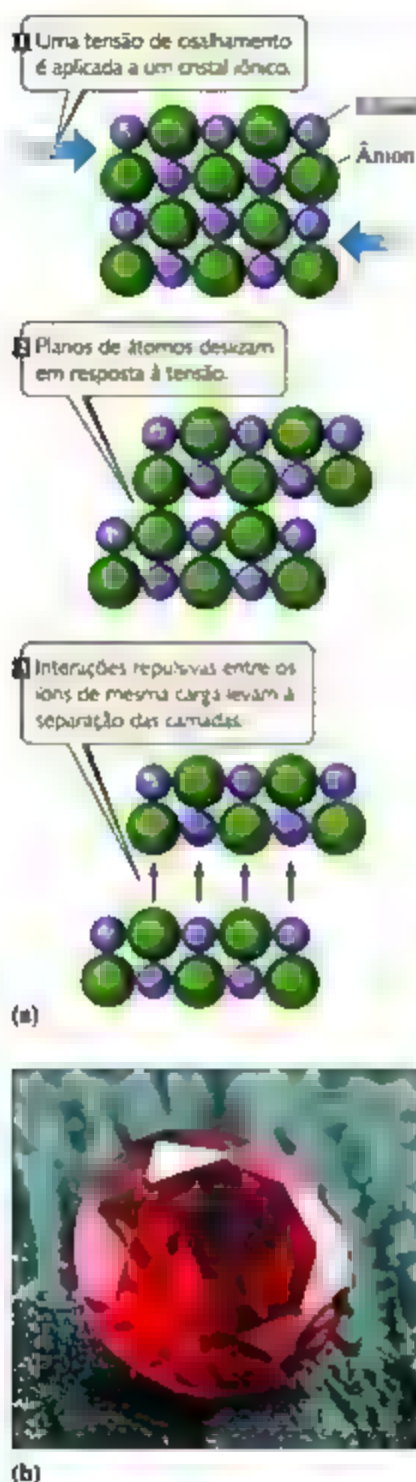



Figura 12.24 Fragilidade e lapidação de cristais iônicos. (a) Quando uma tensão de cisalhamento (setas azuis) é aplicada a um sólido iônico, planos de átomos deslizam e camadas do cristal se separam. **(b)** Essa propriedade de cristais iônicos é usada na lapidação de pedras preciosas, a exemplo dos rubis.

Três tipos de estruturas iônicas comuns são mostrados na **Figura 12.25**. A do cloreto de césio (CsCl) é baseada em uma estrutura cúbica primitiva. Os ânions ocupam os pontos da rede cristalina localizados nos vértices da célula unitária, e um cátion fica no centro de cada célula. (Lembre-se: não há ponto da rede cristalina dentro de uma célula unitária primitiva.) Nessa organização, os cátions e os ânions são circundados por um cubo de oito íons de carga oposta.

As estruturas do cloreto de sódio (NaCl; também chamado de estrutura de sal de rocha) e da blenda de zinco (ZnS) têm como base uma estrutura cúbica de face centrada. Em ambas as estruturas, os ânions ficam nos pontos da rede cristalina que se encontram nos vértices e nas faces da célula unitária, mas o padrão de repetição de dois átomos é ligeiramente diferente nas duas estruturas. No NaCl, os íons Na^+ são substituídos por íons Cl^- ao longo da aresta da célula unitária, enquanto no ZnS os íons Zn^{2+} são substituídos por íons S^{2-} ao longo da diagonal da célula unitária. Essa diferença leva a diferentes números de coordenação. No cloreto de sódio, cada cátion e ânion são circundados por seis íons de carga oposta, resultando em um ambiente de coordenação octaédrica. Na blenda de zinco, cada cátion e ânion é circundando por quatro íons de carga oposta, levando a uma geometria de coordenação tetraédrica. Os ambientes de coordenação do cátion podem ser vistos na **Figura 12.26**.

Para um dado composto iônico, podemos perguntar que tipo de estrutura é mais favorável. Existem uma série de fatores que entram em jogo, sendo que os dois mais importantes são o tamanho relativo dos íons e a estequiometria. Em primeiro lugar, considere o tamanho do íon. Observe, na Figura 12.26, que o número de coordenação muda de 8 para 6 e, em seguida, para 4 quando vamos do CsCl para o NaCl e, depois, para o ZnS. Essa tendência ocorre em parte porque, nesses três compostos, o raio iônico do cátion diminui enquanto o raio iônico do ânion permanece praticamente constante. Quando o cátion e o ânion apresentam tamanhos semelhantes, um número de coordenação grande é favorecido e, com frequência, a estrutura do CsCl é produzida. À medida que o tamanho relativo dos cátions fica menor, não é mais possível manter o contato entre o cátion e o ânion e, simultaneamente, evitar o contato entre os ânions. Quando isso acontece, o número de coordenação cai de 8 para 6, e a estrutura do cloreto de sódio torna-se mais favorável. Quando o tamanho do cátion diminui ainda mais, o número de coordenação deve ser reduzido novamente, dessa vez de 6 para 4, e a estrutura de blenda de zinco torna-se favorável. Lembre-se de que, em cristais iônicos, íons de carga oposta entram em contato, mas íons de mesma carga não devem entrar em contato.

O número relativo de cátions e ânions também ajuda a determinar o tipo de estrutura mais estável. Por exemplo, todas as estruturas da Figura 12.26 têm números iguais de cátions e ânions. Esses tipos de estrutura (cloreto de césio, cloreto de sódio e blenda de zinco) podem ser produzidos somente em compostos iônicos,

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Os ânions entram em contato em alguma destas três estruturas? Em caso negativo, quais íons entram em contato?

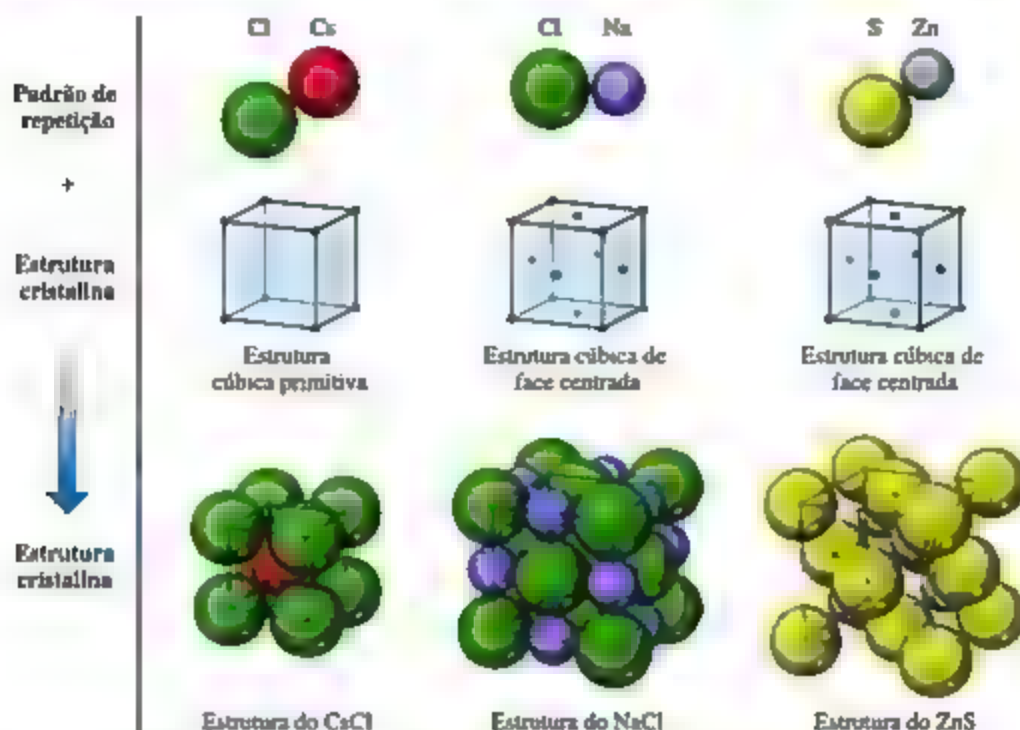



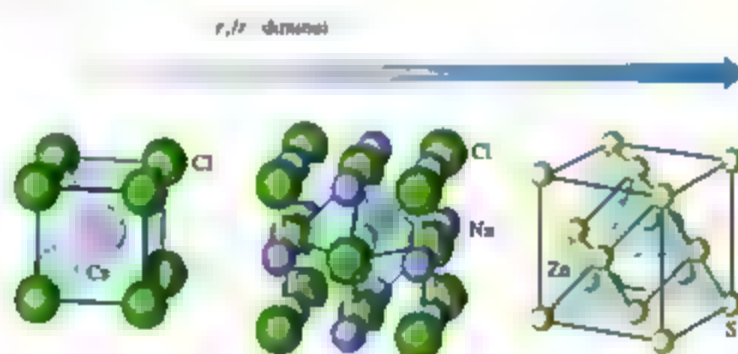
Figura 12.25 Estruturas do CsCl, do NaCl e do ZnS. Cada tipo de estrutura pode ser gerado a partir da combinação entre um padrão de repetição de dois átomos e a estrutura apropriada.

	CsCl	NaCl	ZnS
Raio do cátion, r_+ (Å)	1,81	1,16	0,88
Raio do ânion, r_- (Å)	1,67	1,67	1,70
r_+/r_-	1,08	0,69	0,52
Número de coordenação do cátion	8	6	4
Número de coordenação do ânion	8	6	4

Figura 12.26 Ambientes de coordenação no CsCl, no NaCl e no ZnS. O tamanho dos íons foi reduzido para que os ambientes de coordenação fossem mostrados com clareza.

em que o número de cátions e ânions é igual. Quando não for o caso, originam-se outras estruturas cristalinas. Como exemplo, considere o NaF, o MgF_2 e o SCF_3 (**Figura 12.27**). O fluoreto de sódio tem a estrutura do cloreto de sódio com um número de coordenação igual a 6, tanto para o cátion quanto para o ânion, como se poderia esperar, uma vez que o NaF e o NaCl são bem semelhantes. No entanto, o fluoreto de magnésio tem dois ânions para cada cátion, resultando em uma estrutura cristalina tetragonal chamada de *estrutura de rutilo*. O número de coordenação do cátion ainda é 6, mas o do fluoreto agora é apenas 3. Na estrutura do fluoreto de escândio há três ânions para cada cátion, o número de coordenação do cátion ainda é 6, mas o número de coordenação do flúor cai para 2. À medida que a proporção cátion/ânion diminui, há menos cátions para circundar cada ânion. Desse modo, o número de coordenação do ânion deve diminuir. A fórmula empírica de um composto iônico pode ser descrita quantitativamente pela relação:

$$\frac{\text{Número de cátions por unidade de fórmula}}{\text{Número de ânions por unidade de fórmula}} = \frac{\text{número de coordenação do ânion}}{\text{número de coordenação do cátion}} \qquad [12.1]$$

Reflita

Na estrutura cristalina do óxido de potássio, os íons de óxido são coordenados por 8 íons de potássio. Qual é o número de coordenação do potássio?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

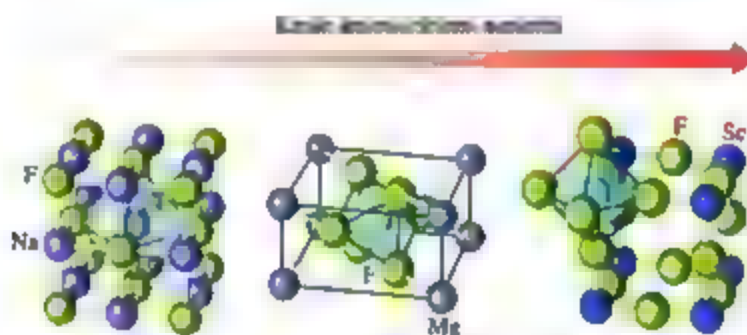
Quantos cátions existem por célula unitária para cada uma destas estruturas? Quantos ânions por célula unitária?

	NaF	MgF_2	ScF_3
Número de coordenação do cátion	6	6	6
Geometria de coordenação do cátion	Octaédrica	Octaédrica	Octaédrica
Número de coordenação do ânion	6	3	2
Geometria de coordenação do ânion	Octaédrica	Trigonal plana	Linear

Figura 12.27 Números de coordenação dependem da estequiometria. O tamanho dos íons foi reduzido para que os ambientes de coordenação fossem mostrados com clareza.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 12.2

Cálculo da densidade de um sólido iônico

O iodeto de rubídio cristaliza-se com a mesma estrutura do cloreto de sódio. (a) Quantos íons iodeto há por célula unitária? (b) Quantos íons rubídio há por célula unitária? (c) Use os raios iônicos e as massas molares do Rb^+ (1,66 Å, 85,47 g/mol) e do I^- (2,06 Å, 126,90 g/mol) para estimar a densidade do iodeto de rubídio em g/cm^3.

SOLUÇÃO

Analise e planeje

(a) É necessário contar o número de ânions na célula unitária da estrutura do cloreto de sódio, sem esquecer que os íons nos vértices, nas arestas e nas faces da célula unitária estão apenas parcialmente dentro dela.

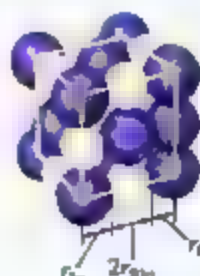
(b) Podemos aplicar uma abordagem igual para determinar o número de cátions na célula unitária. Podemos verificar novamente essa resposta ao escrever a fórmula empírica para certificar-nos de que as cargas dos cátions e dos ânions estão balanceadas.

(c) Uma vez que a densidade é uma propriedade intensiva, a densidade da célula unitária é igual à do cristal. Para calcular a densidade, é necessário dividir a massa dos átomos por célula unitária pelo volume da célula unitária. Para determinar o volume da célula unitária, é preciso estimar o comprimento de sua aresta, identificando primeiro a direção ao longo da qual os íons entram em contato e, em seguida, utilizando raios iônicos para estimar o comprimento. Após obter o comprimento da aresta da célula unitária, podemos elevar esse valor ao cubo para determinar o seu volume.

Resolva

(a) A estrutura cristalina do iodeto de rubídio assemelha-se à do NaCl, com o Rb^+ substituindo os íons Na^+ e o I^- substituindo o Cl^-. Com base na estrutura do NaCl, apresentada nas figuras 12.25 e 12.26, vemos que há um ânion em cada vértice da célula unitária e no centro de cada face. A Tabela 12.1 mostra que os íons localizados nos vértices são compartilhados igualmente por oito células unitárias (1/8 de íon por célula unitária), enquanto os íons que ficam nas faces são compartilhados igualmente por duas células unitárias (1/2 de íon por célula unitária). Um cubo tem oito vértices e seis faces, de modo que o número total de íons I^- é $8(1/8) + 6(1/2) = 4$ por célula unitária.

(b) Utilizando a mesma abordagem para os cátions de rubídio, pode-se perceber que há um íon de rubídio em cada aresta e um no centro da célula unitária. Com base na Tabela 12.1, vemos que os íons localizados nas arestas são compartilhados igualmente por quatro células unitárias (1/4 de íon por célula unitária), enquanto o cátion no centro da célula unitária não é compartilhado. Um cubo tem 12 arestas, de modo que o número total de íons rubídio é $12(1/4) + 1 = 4$. Essa resposta faz sentido porque o número de íons Rb^+ deve ser igual ao número de íons I^- para que as cargas fiquem balanceadas.

(c) Em compostos iônicos, cátions e ânions entram em contato. No RbI, cátions e ânions entram em contato ao longo da aresta da célula unitária, como mostra a figura a seguir.

O comprimento da aresta da célula unitária é igual a $r(I^-) + 2r(Rb^+) + r(I^-) = 2r(I^-) + 2r(Rb^+)$. Somando os raios iônicos, temos $2(2,06\ Å) + 2(1,66\ Å) = 7,44\ Å$. O volume de uma célula unitária cúbica é exatamente o comprimento da aresta elevado ao cubo. Convertendo Å em cm e elevando ao cubo, obtemos:

$$\text{Volume} = (7,44 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3 = 4,12 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3.$$

Com base nos itens (a) e (b), sabemos que existem quatro íons rubídio e quatro íons iodeto por célula unitária. Partindo desse resultado e das massas molares, podemos calcular a massa por célula unitária:

$$\text{Massa} = \frac{4(85,47\ \text{g/mol}) + 4(126,90\ \text{g/mol})}{6,022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$

$$= 1,411 \times 10^{-21}\ \text{g}$$

A densidade representa a massa por célula unitária dividida pelo volume de uma célula unitária:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{Massa}}{\text{Densidade}} = \frac{1,411 \times 10^{-21}\ \text{g}}{4,12 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3} = 3,43\ \text{g/cm}^3$$

Confira A densidade da maioria dos sólidos fica entre a densidade do lítio (0,5 g/cm³) e a do irídio (22,6 g/cm³), de modo que esse valor é razoável.

Para praticar: exercício 1

Considerando os raios iônicos e as massas molares do Sc^{3+} (0,88 Å, 45,0 g/mol) e do F^- (1,19 Å, 19,0 g/mol), que valor você estimaria para a densidade do ScF_3, cuja estrutura é mostrada na Figura 12.27? **(a)** 5,99 g/cm³, **(b)** $1,44 \times 10^{24}$ g/mol, **(c)** 19,1 g/cm³, **(d)** 2,39 g/cm³, **(e)** 5,72 g/cm³

Para praticar: exercício 2

Estime o comprimento da aresta da célula unitária cúbica e a densidade do CsCl (Figura 12.25) com base nos raios iônicos do césio, 1,81 Å, e do cloreto, 1,67 Å. (*Dica*: os íons no CsCl entram em contato ao longo da diagonal, um vetor que vai de um vértice do cubo, passa pelo centro e chega até o vértice oposto. Usando a trigonometria, podemos ver que a diagonal de um cubo é $\sqrt{3}$ vezes maior que a aresta.

12.6 | SÓLIDOS MOLECULARES

Sólidos moleculares são átomos ou moléculas neutras unidas por forças dipolo–dipolo, forças de dispersão e/ou ligações de hidrogênio. Uma vez que essas forças intermoleculares são fracas, os sólidos moleculares são macios e têm pontos de fusão relativamente baixos (geralmente abaixo de 200 °C). A maioria das substâncias

gasosas ou líquidas à temperatura ambiente forma sólidos moleculares a baixas temperaturas. O Ar, a H_2O e o CO_2 são exemplos desse tipo de sólido.

As propriedades dos sólidos moleculares dependem, em grande parte, da intensidade das forças entre as moléculas. Considere, por exemplo, as propriedades da sacarose (açúcar de mesa, $C_{12}H_{22}O_{11}$). Cada molécula de sacarose tem oito grupos —OH, permitindo a formação de múltiplas ligações de hidrogênio. Consequentemente, a sacarose é um sólido cristalino à temperatura ambiente e o seu ponto de fusão é de 184 °C, valor relativamente alto para um sólido molecular.

A geometria molecular também é importante porque determina a eficácia do empacotamento tridimensional das moléculas. Por exemplo, o benzeno (C_6H_6) é uma molécula plana altamente simétrica. (Seção 8.6) Seu ponto de fusão é mais elevado que o do tolueno, um composto em que um dos átomos de hidrogênio do benzeno foi substituído por um grupo CH_3 (**Figura 12.28**). Uma vez que apresentam simetria mais baixa, as moléculas de tolueno não empacotam para formar um cristal de maneira tão eficiente quanto as moléculas de benzeno. Assim, as forças intermoleculares, que dependem de contato entre as moléculas, não são tão eficazes, e o ponto de fusão é mais baixo que o do benzeno. O ponto de ebulição do tolueno, por sua vez, *é mais elevado* que o do benzeno, indicando que as forças de atração intermoleculares são maiores no tolueno líquido do que no benzeno líquido. Os pontos de fusão e de ebulição do fenol, outro benzeno com grupo substituinte, conforme a Figura 12.28, são mais elevados que os do benzeno, porque o grupo OH do fenol pode formar ligações de hidrogênio.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

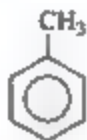
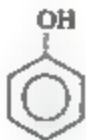
Em que substância, no benzeno ou no tolueno, as forças intermoleculares são mais intensas? Em qual dessas substâncias o empacotamento das moléculas é mais eficaz?

	Benzeno	Tolueno (CH_3)	Fenol (OH)
Ponto de fusão (°C)	5	−95	43
Ponto de ebulição (°C)	80	111	182

Figura 12.28 Pontos de fusão e ebulição do benzeno, do tolueno e do fenol.

12.7 | SÓLIDOS DE REDE COVALENTE

Sólidos de rede covalente consistem em átomos unidos em grandes redes através de ligações covalentes. Como as ligações covalentes são mais fortes que as forças intermoleculares, esses sólidos são mais duros e têm pontos de fusão mais elevados que os dos sólidos moleculares. O diamante e o grafite, dois alótropos do carbono, estão entre os sólidos de rede covalente mais conhecidos. Outros exemplos são o silício, o germânio, o quartzo (SiO_2), o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de boro (BN). Em todos os casos, a ligação entre os átomos é completamente covalente, ou mais covalente que iônica.

No diamante, cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos de carbono, formando uma estrutura tetraédrica (**Figura 12.29**). A estrutura do diamante pode ser entendida como a estrutura da blenda de zinco (Figura 12.26), na qual os átomos de carbono substituíram os íons de zinco e de sulfeto. Os átomos de carbono apresentam hibridização sp^3 e são unidos por ligações covalentes simples carbono–carbono. A força e a direção dessas ligações fazem do diamante o material mais duro conhecido. Por essa razão, diamantes industriais são empregados em lâminas de serra para trabalhos de corte mais exigentes. A rede de ligação interconectada e rígida também explica por que o diamante é um dos condutores térmicos mais conhecidos, porém ele não é um condutor elétrico. Além disso, o diamante tem um ponto de fusão elevado, 3.550 °C.

No grafite, observado na Figura 12.29(b), os átomos de carbono são ligados covalentemente em camadas, que

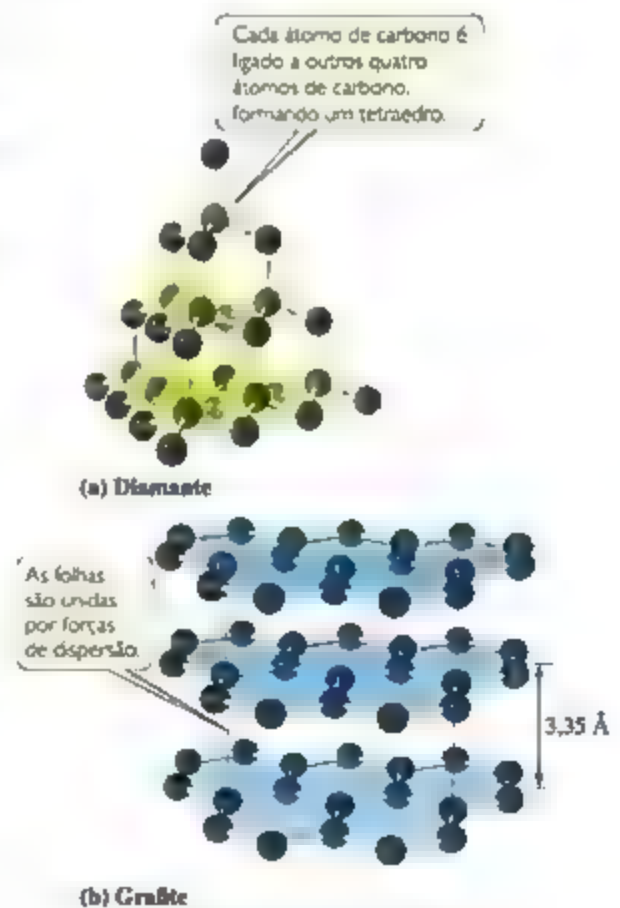



Figura 12.29 Estruturas do (a) diamante e (b) do grafite.

são unidas por forças intermoleculares. As camadas do grafite são iguais às encontradas na folha de grafeno, mostrada na Figura 12.8. O grafite tem uma célula unitária hexagonal com duas camadas deslocadas, de modo que os átomos de carbono de uma camada ficam sobre o centro dos hexágonos da camada de baixo. Cada átomo de carbono é ligado covalentemente a outros três átomos de carbono na mesma camada, formando anéis hexagonais interligados. A distância entre os átomos de carbono adjacentes no plano, 1,42 Å, é aproximadamente igual ao comprimento da ligação C—C no benzeno, 1,395 Å. Na verdade, as ligações π deslocalizadas estendem-se pelas camadas — algo semelhante ao que ocorre no benzeno. (Seção 9.6) Os elétrons se movem livremente pelos orbitais deslocalizados, fazendo do grafite um bom condutor elétrico. (Na verdade, o grafite é utilizado como eletrodo em baterias.) Essas folhas de átomos de carbono com hibridização sp^2 são separadas umas das outras por uma distância de 3,35 Å e se unem apenas por forças de dispersão. Assim, as camadas deslizam facilmente umas sobre as outras quando friccionadas, tornando o grafite gorduroso ao toque. Essa tendência é enfatizada quando átomos de impurezas ficam retidos entre as camadas, o que também costuma ocorrer com as formas comerciais do material.

O grafite é utilizado como lubrificante e "estilete de grafite" em lápis de escrever. As enormes diferenças entre as propriedades físicas do grafite e do diamante — os dois são carbono puro — resultam das diferenças entre suas estruturas tridimensionais e suas ligações.

SEMICONDUTORES

Metais são excelentes condutores de eletricidade. Muitos sólidos, no entanto, conduzem um pouco de eletricidade, mas nem de longe tão bem quanto os metais, razão pela qual esses materiais são chamados de **semicondutores**. Dois exemplos de semicondutores são o silício e o germânio, encontrados imediatamente abaixo do carbono na tabela periódica. Assim como o carbono, cada um desses elementos tem quatro elétrons de valência, o número exato que satisfaz a regra do octeto mediante a formação de ligações covalentes simples com quatro átomos vizinhos. Portanto, o silício e o germânio, bem como o estanho cinza, cristalizam-se com a mesma rede infinita de ligações covalentes que o diamante.

Quando os orbitais atômicos *s* e *p* se sobrepõem, eles formam orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Cada par de orbitais *s* se sobrepõe para dar origem a um orbital molecular ligante e a um orbital molecular antiligante, enquanto os orbitais *p* se sobrepõem para dar origem a três orbitais moleculares ligantes e três orbitais moleculares antiligantes. (Seção 9.8) A extensa rede de ligações conduz à formação do mesmo tipo de banda que vimos no caso dos metais, na Seção 12.4. No entanto, diferentemente dos metais, nos semicondutores surge um intervalo de energia entre os estados ocupados e não ocupados, semelhante ao intervalo de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes. (Seção 9.6) A banda formada a partir dos orbitais moleculares ligantes é chamada de **banda de valência**, e a formada a partir dos orbitais moleculares antiligantes, **banda de condução** (**Figura 12.30**). Em um semicondutor, a banda de valência

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se você fosse desenhar um segundo diagrama para representar um isolante, em que aspecto esse segundo diagrama seria diferente?

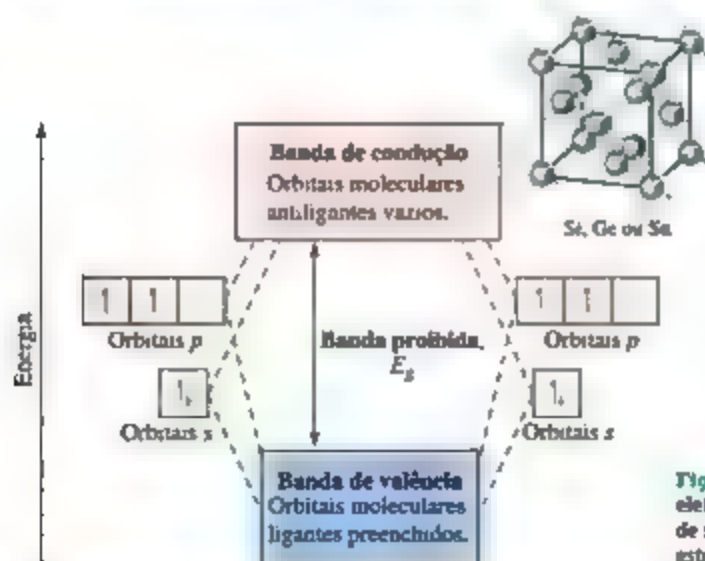



Figura 12.30 Estrutura eletrônica de bandas de energia de semicondutores com a estrutura cristalina do diamante.

é preenchida com elétrons, e a banda de condução está vazia. Essas duas bandas são separadas pela **banda proibida** de energia E_g. Quando tratamos de semicondutores, utilizamos a unidade de energia elétron-volt (eV); 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J. Quando a banda proibida é superior a ~3,5 eV, o material não é um semicondutor, mas um **isolante**, e não conduz eletricidade.

Semicondutores podem ser divididos em duas classes: semicondutores elementares, com apenas um tipo de átomo; e semicondutores compostos, com dois ou mais elementos. Os semicondutores elementares são do grupo 4A. À medida que descemos na tabela periódica, a distância das ligações aumenta, diminuindo a sobreposição orbital. Essa diminuição na sobreposição causa a redução da diferença de energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução. Assim, a banda proibida diminui quando vamos do diamante (5,5 eV, um isolante) ao estanho cinza (0,08 eV), passando pelo silício (1,11 eV) e germânio (0,67 eV). No chumbo, o elemento mais pesado do grupo 4A, a banda proibida entra completamente em colapso. Como resultado, o elemento tem a estrutura e as propriedades de um metal.

Semicondutores compostos mantêm a mesma *média* de elétrons de valência que os elementos semicondutores — quatro por átomo. Por exemplo, no arseneto de gálio, GaAs, cada átomo de Ga contribui com três elétrons e cada átomo de As contribui com cinco, garantindo uma média de quatro por átomo — o mesmo número que no silício ou no germânio. Portanto, o GaAs é um semicondutor. Outros exemplos são o InP, em que cada índio contribui com três elétrons de valência e cada fósforo contribui com cinco; e o CdTe, em que o cádmio contribui com dois elétrons de valência e o telúrio, com seis. Em ambos os casos, a média é novamente quatro elétrons de valência por átomo. O GaAs, o InP e o CdTe cristalizam-se com a estrutura da blenda de zinco.

Há uma tendência para que a banda proibida de um composto semicondutor aumente à medida que a diferença entre os números de grupo aumenta. Por exemplo, E_g = 0,67 eV no Ge, mas E_g = 1,43 eV no GaAs. Se aumentarmos a diferença entre os números de grupo para quatro, como no ZnSe (grupos 2B e 6A), a banda proibida aumenta para 2,70 eV. Essa progressão é um resultado da transição da ligação covalente pura em semicondutores elementares para a ligação covalente polar em semicondutores compostos. À medida que a diferença de eletronegatividade entre os elementos aumenta, a ligação torna-se mais polar e a banda proibida aumenta.

Engenheiros eletricistas manipulam tanto a sobreposição orbital quanto a polaridade da ligação para controlar a banda proibida de compostos semicondutores, a fim de que sejam utilizados em uma grande variedade de dispositivos elétricos e ópticos. As bandas proibidas de vários elementos e compostos semicondutores são apresentadas na **Tabela 12.4**.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 12.3

Comparação qualitativa entre bandas proibidas de semicondutores

O GaP tem uma banda proibida menor ou maior que o ZnS? Ele tem uma banda proibida maior ou menor que o GaN?

SOLUÇÃO

Analise O tamanho da banda proibida depende das posições verticais e horizontais dos elementos na tabela periódica. A banda proibida aumenta quando uma das seguintes condições é encontrada: (1) Os elementos estão localizados mais acima na tabela periódica, em que a sobreposição orbital acentuada leva a uma separação maior entre as energias orbitais ligantes e antiligantes, ou (2) a separação horizontal entre os elementos aumenta, o que leva a um aumento da diferença de eletronegatividade e da polaridade da ligação.

Planeje Devemos observar a tabela periódica e comparar as posições relativas dos elementos em cada caso.

Resolva O gálio está no quarto período e no grupo 3A. O fósforo, no terceiro período e no grupo 5A. O zinco e o enxofre, nos mesmos períodos que o gálio e o fósforo, respectivamente. No entanto, o zinco, do grupo 2B, está à esquerda do gálio; e o enxofre, do grupo 6A, está à direita do fósforo. Assim, esperamos que a diferença de eletronegatividade seja maior para o ZnS, o que deve resultar em uma banda proibida maior para o ZnS do que para o GaP.

Tanto no GaP quanto no GaN, o elemento mais eletropositivo é o gálio. Então, será necessário apenas comparar as posições dos elementos mais eletronegativos, P e N. O nitrogênio está localizado acima do fósforo no grupo 5A. Portanto, com base no aumento da sobreposição orbital, supomos que o GaN tenha uma banda proibida maior que o GaP.

Confira As referências externas mostram que a banda proibida do GaP é 2,26 eV; do ZnS, 3,6 eV; e do GaN, 3,4 eV.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes afirmações é falsa? (a) À medida que você desce no grupo 4A da tabela periódica, os sólidos elementares tornam-se melhores condutores de eletricidade. (b) À medida que você desce no grupo 4A da tabela periódica, as bandas proibidas dos sólidos elementares diminuem. (c) A soma de elétrons de valência em um composto semicondutor é, em média, quatro por átomo. (d) As energias das bandas proibidas de semicondutores variam de ~0,1 a 3,5 eV. (e) Em geral, quanto mais polares forem as ligações em compostos semicondutores, menor será a banda proibida.

Para praticar: exercício 2

O ZnSe tem uma banda proibida maior ou menor do que o ZnS?

Tabela 12.4 Banda proibida de alguns semicondutores elementares e compostos.

Material	Tipo de estrutura	E_g, eV*
Si	Diamante	1,11
AlP	Blenda de zinco	2,43
Ge	Diamante	0,67
GaAs	Blenda de zinco	1,43
ZnSe	Blenda de zinco	2,58
CuBr	Blenda de zinco	3,05
Sn**	Diamante	0,08
InSb	Blenda de zinco	0,18
CdTe	Blenda de zinco	1,50

* Energias de banda proibida são dadas à temperatura ambiente, 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J.
**Esses dados são para o estanho cinza, o alótropo semicondutor do estanho. O outro alótropo, o estanho branco, é um metal.

	13 Al	14 Si	15 P	
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

DOPAGEM DE SEMICONDUTORES

A condutividade elétrica de um semicondutor é influenciada pela presença de um pequeno número de átomos de impureza. O processo de adição de quantidades controladas de átomos de impureza a um material é conhecido como **dopagem**. Considere o que acontece quando alguns átomos de fósforo (conhecidos como dopantes) substituem átomos de silício em um cristal de silício. No Si puro, todos os orbitais moleculares da banda de valência estão preenchidos e os orbitais moleculares da banda de condução estão vazios, conforme a **Figura 12.31(a)**.

Uma vez que o fósforo tem cinco elétrons de valência, e o silício apenas quatro, os elétrons "extras" que acompanham os átomos de fósforo dopantes são forçados a ocupar a banda de condução [Figura 12.31(b)]. O material dopado é chamado de semicondutor do tipo *n*; *n* significa que o número de cargas *negativas* presentes na banda de condução aumentou. Esses elétrons extras podem se mover com facilidade na banda de condução. Assim, a adição de apenas algumas partes por milhão (ppm) de fósforo ao silício pode aumentar a condutividade intrínseca do silício em um fator de um milhão.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Preveja o que aconteceria em **(b)** se você duplicasse a dopagem mostrada no semicondutor do tipo *n*.

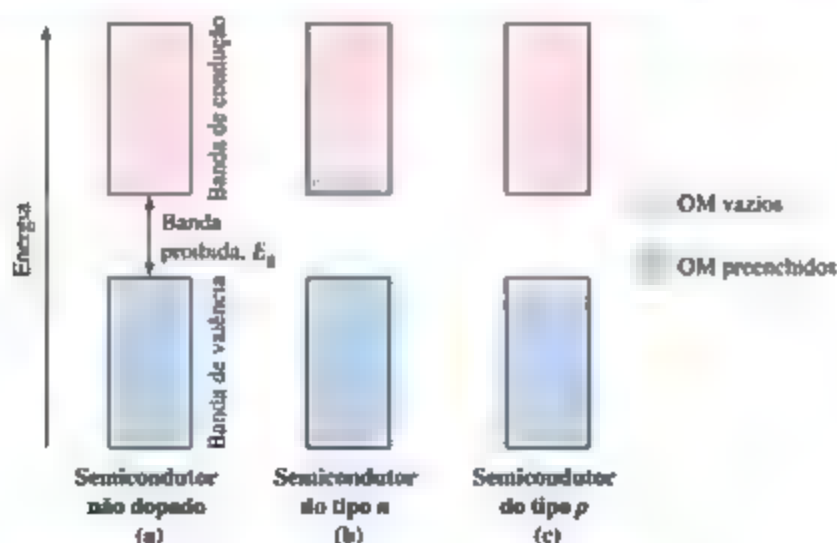



Figura 12.31 A adição de pequenas quantidades de impurezas (dopagem) a um semicondutor altera as propriedades eletrônicas do material.

A dramática mudança na condutividade em resposta à adição de uma pequena quantidade de um dopante significa que é preciso estar atento à presença de impurezas em semicondutores. A indústria de semicondutores utiliza "nove noves" de silício para fazer circuitos integrados. Isso significa que o Si deve ser 99,999999999% puro (nove noves depois da separação decimal) para que tenha alguma utilidade tecnológica. A dopagem possibilita a monitoração da condutividade elétrica mediante o controle preciso do tipo e da concentração de dopantes.

Também é possível dopar semicondutores com átomos com menos elétrons de valência do que o material hospedeiro. Considere o que acontece quando alguns átomos de alumínio substituem átomos de silício em um cristal de silício. O alumínio tem apenas três elétrons de valência, e o silício, quatro. Assim, surgem espaços sem elétrons, conhecidos como **buracos (ou lacunas)**, na banda de valência quando o silício é dopado com alumínio [Figura 12.31(c)]. Uma vez que a espécie de carga negativa não está presente, pode-se considerar que o buraco tem uma carga positiva. Qualquer elétron adjacente que pula para o buraco, deixa para trás um novo buraco. Assim, o buraco positivo se move pela estrutura como uma partícula.* Um material como esse é chamado de semicondutor do tipo *p*, ou seja, *p* significa que o número de buracos *p*ositivos no material aumentou.

Assim como acontece com a condutividade do tipo *n*, bastam algumas partes por milhão de dopante do tipo *p* para levar a um aumento de milhões de vezes na condutividade. Porém, nesse caso, os buracos na banda de valência são responsáveis pela condução [Figura 12.31(c)].

A junção de um semicondutor do tipo *n* com um semicondutor do tipo *p* constitui a base para diodos, transistores, células solares e outros dispositivos.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 12.4

Identificando os tipos de semicondutor

Qual dos seguintes elementos, se utilizado na dopagem do silício, produziria um semicondutor do tipo *n*: o Ga, o As ou o C?

SOLUÇÃO

Analise Um semicondutor do tipo *n* significa que os átomos dopantes devem ter mais elétrons de valência do que o material hospedeiro. Neste caso, o silício é o material hospedeiro.

Planeje Devemos analisar a tabela periódica e determinar o número de elétrons de valência associados a Si, Ga, As e C. Os elementos com mais elétrons de valência que o silício são aqueles que irão produzir um material do tipo *n* durante a dopagem.

Resolva O Si está no grupo 4A e, portanto, tem quatro elétrons de valência. O Ga está no grupo 3A e, desse modo, tem três elétrons de valência. O As está no grupo 5A e apresenta cinco elétrons de valência; o C está no grupo 4A e tem quatro elétrons de valência. Assim, o As, se usado para dopar o silício, produziria um semicondutor do tipo *n*.

Para praticar: exercício 1

Qual desses semicondutores dopados produziria um material do tipo *p*? (As alternativas são dadas em termos de átomo hospedeiro:átomo dopante.)
(a) Ge:P, (b) Si:Ge, (c) Si:Al, (d) Ge:S, (e) Si:N

Para praticar: exercício 2

Compostos semicondutores podem ser dopados para produzir materiais do tipo *n* e *p*, mas os cientistas precisam se assegurar quais os átomos que realmente serão substituídos. Por exemplo, se o Ge fosse usado para dopar o GaAs, o Ge poderia substituir o Ga, produzindo um semicondutor do tipo *n*; mas se o Ge substituísse o As, o material seria do tipo *p*. Sugira uma maneira de dopar o CdSe para produzir um material do tipo *p*.

12.8 | POLÍMEROS

Encontramos na natureza muitas substâncias de massa molecular elevada, chegando a milhões de *uma* (unidade de massa atômica) e compondo grande parte da estrutura dos seres vivos e de seus tecidos. Alguns exemplos são o amido e a celulose, que são abundantes em plantas, bem como as proteínas, encontradas em plantas e animais. Em 1827, Jöns Jakob Berzelius cunhou a palavra **polímero** (do grego *polys*, "muitos", e *meros*, "partes") para designar substâncias moleculares de alta massa molecular, formadas mediante a *polimerização*, ou união, de **monômeros**, moléculas com baixa massa molecular.

Historicamente, polímeros naturais, como a lã, o couro, a seda e a borracha natural, foram transformados em materiais de uso cotidiano. Ao longo dos últimos 70 anos, químicos aprenderam a produzir polímeros sintéticos através da polimerização de monômeros, empregando reações químicas controladas. Um grande número desses polímeros sintéticos tem um esqueleto de ligações carbono-carbono, uma vez que esses átomos apresentam uma capacidade excepcional de formar ligações fortes e estáveis uns com os outros.

Os **plásticos** são sólidos poliméricos que podem assumir diversas formas, geralmente mediante aplicação de calor e pressão. Há vários tipos de plástico. **Termoplásticos**

* Esse movimento é análogo ao de pessoas que mudam de assento em uma sala de aula. Você pode assistir às pessoas (elétrons) se movendo de um lugar para o outro (átomos) ou pode assistir aos lugares vazios (buracos) "se movendo".

QUÍMICA APLICADA — ILUMINAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO

A iluminação artificial é tão difundida que não lhe damos a devida atenção. Uma grande economia de energia poderia ser feita se as lâmpadas incandescentes fossem substituídas por diodos emissores de luz (LEDs). Como os LEDs são feitos de semicondutores, este é um momento oportuno para olharmos com mais atenção para o funcionamento deles.

O coração de um LED é o diodo *p-n*, formado por um semicondutor do tipo *n* em contato com um semicondutor do tipo *p*. No ponto em que eles se encontram, existem poucos elétrons ou buracos para transportar a carga através da interface; assim, a condutividade diminui. Quando uma tensão adequada é aplicada, os elétrons são guiados da banda de condução do lado dopado *n* até a junção, onde se encontram com os buracos que foram guiados da banda de valência do lado dopado *p*. Os elétrons migram para os buracos vazios e sua energia é convertida em luz, cujos fótons têm a mesma energia que a banda proibida (**Figura 12.32**). Dessa forma, a energia elétrica é convertida em energia luminosa.

Como o comprimento de onda da luz que é emitida depende da banda proibida do semicondutor, a cor da luz produzida pelo LED pode ser controlada pela escolha adequada do semicondutor. A maioria dos LEDs vermelhos são produzidos a partir de uma mistura de GaP e GaAs. A banda proibida do GaP é de 2,26 eV ($3,62 \times 10^{-19}$ J), correspondente a um fóton verde com um comprimento de onda de 549 nm, enquanto o GaAs tem uma banda proibida de 1,43 eV ($2,29 \times 10^{-19}$ J), correspondente a um fóton infravermelho com um comprimento de onda de 867 nm. (seções 6.1 e 6.2) Se forem formadas soluções sólidas desses dois compostos, com estequiometrias $GaP_{1-x}As_x$, pode-se ajustar a banda proibida para qualquer valor intermediário. Assim, $GaP_{1-x}As_x$ é a solução sólida de escolha para LEDs vermelhos, laranjas e amarelos. Em LEDs verdes, empregam-se misturas de GaP e AlP (E_g = 2,43 eV, λ = 510 nm).

Os LEDs vermelhos estão no mercado há décadas; já para fazer a luz branca, foi necessário um LED azul eficiente. O primeiro protótipo de LED azul brilhante foi demonstrado em um laboratório japonês em 1993. Em 2010, menos de 20 anos mais tarde, mais de US$ 10 bilhões em LEDs azuis foram vendidos em todo o mundo. Os LEDs azuis são combinações de GaN (E_g = 3,4 eV, λ = 365 nm) e InN (E_g = 2,4 eV, λ = 517 nm). Muitas cores de LEDs estão disponíveis e são usadas em tudo: de escâneres de código de barras a semáforos (**Figura 12.33**). Como a emissão de luz resulta de estruturas de semicondutores, que podem ser extremamente pequenas, e como elas emitem pouco calor, os LEDs estão substituindo as lâmpadas incandescentes e fluorescentes em muitas aplicações.

***Exercícios relacionados:** 12.73, 12.74, 12.75, 12.76*

Figura 12.32 Diodos emissores de luz. O coração de um diodo emissor de luz é a junção *p-n*, em que uma tensão aplicada impulsiona elétrons e buracos para a junção, onde se combinam e emitem luz.

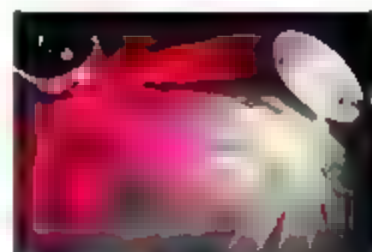
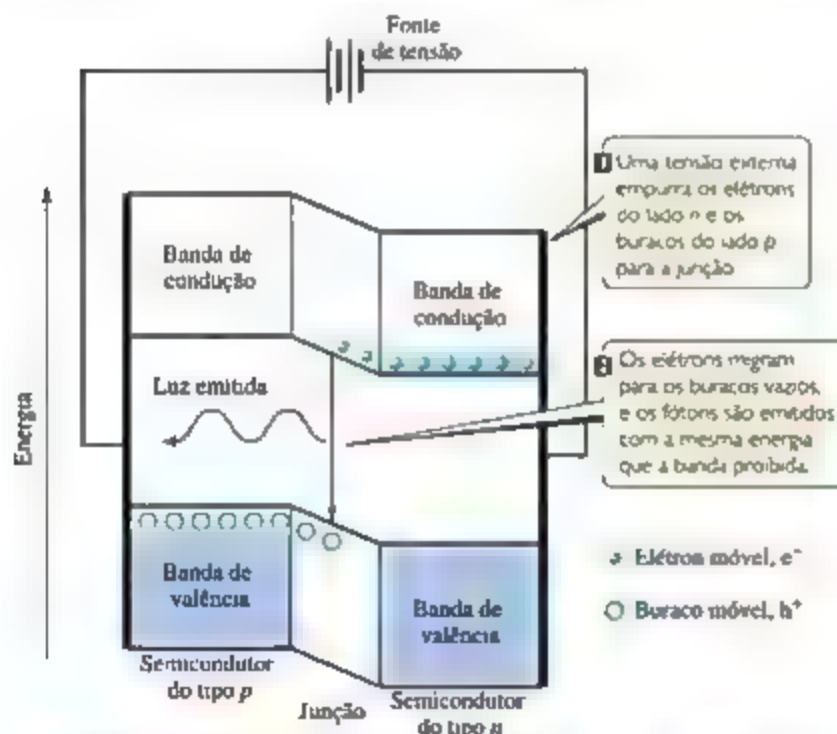



Figura 12.33 Os LEDs estão por toda parte.

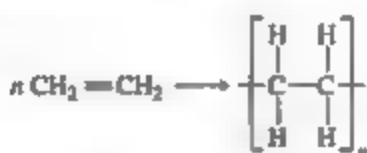
podem ser remodelados. Por exemplo, os antigos saquinhos de plástico para armazenar leite são feitos a partir do polímero termoplástico *polietileno*. Esses recipientes podem ser derretidos, e o polímero, reciclado para ser reutilizado em outra aplicação. O **plástico termoestável** (também chamado de *termofixo*), por sua vez, é moldado por meio de processos químicos irreversíveis, sendo assim, não pode ser remodelado facilmente. Outro tipo de plástico é o **elastômero**, um material que apresenta flexibilidade ou elasticidade. Quando estirado ou dobrado, um elastômero recupera o seu formato original após a remoção da força de distorção, isso se ele não for distorcido além de certo limite elástico. A borracha é o exemplo mais conhecido de elastômero.

Alguns polímeros, a exemplo do náilon e dos poliésteres, ambos plásticos termoestáveis, podem ser moldados em fibras que, assim como o cabelo, apresentam uma razão comprimento/área transversal muito grande. Essas fibras podem virar tecidos e cordas, sendo transformadas em roupas, fios de pneu e outros objetos úteis.

PRODUÇÃO DE POLÍMEROS

Um bom exemplo de uma reação de polimerização é a formação de polietileno a partir de moléculas de etileno (**Figura 12.34**). Nessa reação, a ligação dupla em cada molécula de etileno "se abre", e dois dos elétrons presentes nessa ligação são usados em novas ligações simples C—C com duas outras moléculas de etileno. Esse tipo de polimerização, em que os monômeros se conectam por meio de ligações múltiplas, é chamado de **polimerização por adição**.

Podemos escrever a equação da reação de polimerização da seguinte maneira:

$$n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n$$

Em que *n* representa um número grande — que vai de centenas a milhares — de moléculas de monômero (nesse caso, o etileno) que reagem para formar uma molécula polimérica. No polímero, uma unidade (a unidade mostrada entre colchetes na equação anterior) aparece repetidamente ao longo de toda a cadeia. As extremidades da cadeia são limitadas por ligações carbono–hidrogênio ou por outra ligação, para que os átomos de carbono das extremidades tenham quatro ligações.

O polietileno é um material importante e sua produção excede os 70 milhões de toneladas/ano. Apesar de sua composição simples, o polímero não é de fácil produção. As condições de fabricação adequadas foram estabelecidas apenas depois de muitos anos de pesquisa. Atualmente, são conhecidas diversas formas de polietileno, com propriedades físicas muito diferentes.

Polímeros de outras composições químicas proporcionam uma variedade ainda maior de propriedades físicas e químicas. A **Tabela 12.5** lista vários outros polímeros comuns, obtidos por polimerização de adição.

Uma segunda reação geral usada para sintetizar polímeros com grande importância comercial é a **polimerização por condensação**. Em uma reação de condensação, duas moléculas são unidas para formar uma molécula maior, eliminando uma molécula pequena, como a de H_2O. Por exemplo, uma amina (composto que contém $-NH_2$) reage com um ácido carboxílico (composto que contém $-COOH$) para formar uma ligação entre o N e o C mais uma molécula de H_2O (**Figura 12.35**).

Os polímeros formados a partir de dois monômeros diferentes são chamados de **copolímeros**. Na produção de muitos tipos de náilon, uma *diamina*, um composto com um grupo $-NH_2$ em cada uma de suas extremidades, reage com um *diácido*, um composto com um grupo $-COOH$ em cada uma de suas extremidades. Por exemplo, o copolímero náilon 6,6 é formado quando uma diamina que possui seis átomos de carbono e um grupo amina em cada extremidade reage com o ácido adípico, que também tem seis átomos de carbono (**Figura 12.37**). Uma reação de condensação ocorre em cada extremidade da diamina e do ácido. Nessa reação, água é liberada e ligações N—C são formadas entre as moléculas.

A Tabela 12.5 lista o náilon 6,6 e outros polímeros comuns obtidos mediante polimerização de condensação. Observe que esses polímeros têm esqueletos com átomos de O ou N, além dos átomos de C.

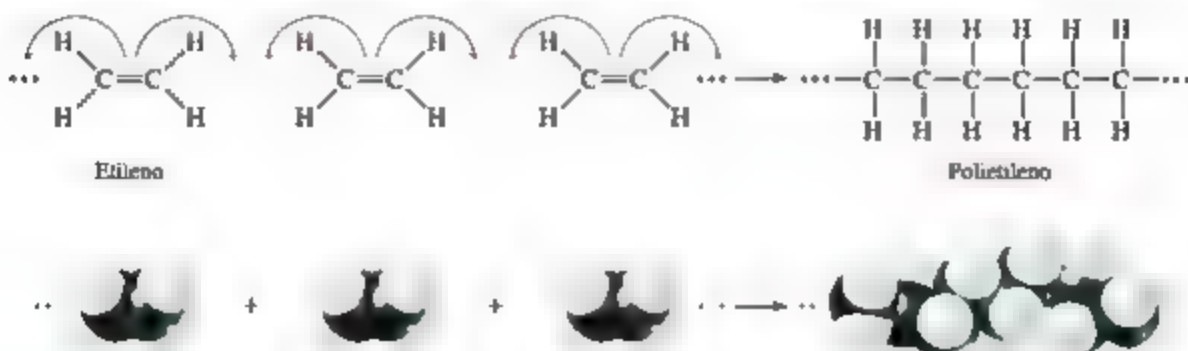
Etileno

Polietileno

Figura 12.34 Polimerização de monômeros de etileno para produzir o polietileno.

Tabela 12.5 Polímeros importantes comercialmente.

Polímero	Estrutura	Usos
Polímeros de adição		
Polietileno	$\text{-}[CH_2-CH_2]_n\text{-}$	Filmes, embalagens, garrafas
Polipropileno	$\text{-}[CH_2-CH(CH_3)]_n\text{-}$	Utensílios de cozinha, fibras, eletrodomésticos
Poliestireno	$\text{-}[CH_2-CH(C_6H_5)]_n\text{-}$	Embalagens, recipientes descartáveis para alimentos, isolantes
Policloreto de vinila (PVC)	$\text{-}[CH_2-CH(Cl)]_n\text{-}$	Conectores, encanamento
Polímeros de condensação		
Poliuretano	$\text{-}[NH-R-NH-C(=O)-O-R'-O-C(=O)]_n\text{-}$ R, R' = $-CH_2-CH_2-$ (por exemplo)	Preenchimento de espuma de móveis, isolante de espuma, peças automotivas, calçados, casacos impermeáveis
Poli(tereftalato de etileno) — um poliéster	$\text{-}[O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)]_n\text{-}$	Fios de pneu, fita magnética, roupas, garrafas PET
Náilon 6,6	$\text{-}[NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)]_n\text{-}$	Mobiliário doméstico, roupas, tapetes, linha de pesca, cerdas de escova de dente
Policarbonato	$\text{-}[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)]_n\text{-}$	Lentes de óculos inquebráveis, CDs, DVDs, janelas à prova de balas, estufas

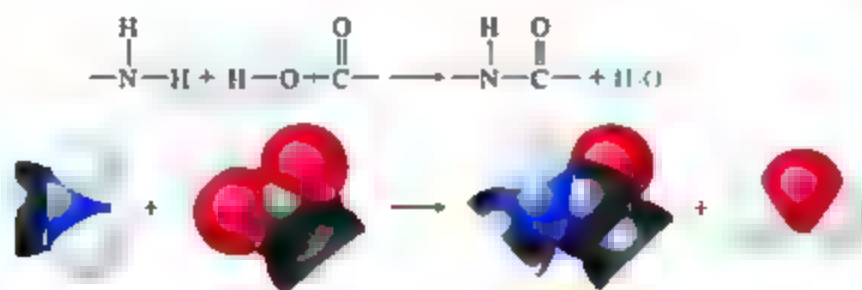



Figura 12.35 Polimerização por condensação.

QUÍMICA APLICADA RECICLAGEM DE PLÁSTICOS

Se você olhar o fundo de um recipiente de plástico, é provável que veja um símbolo de reciclagem com um número, conforme a **Figura 12.36**. O número e a abreviatura abaixo dele indicam o tipo de polímero usado na produção do recipiente, como resume a **Tabela 12.6**. (As estruturas químicas desses polímeros são apresentadas na Tabela 12.5.) Esses símbolos permitem classificar os recipientes de acordo com sua composição. Em geral, quanto menor o número, maior é a facilidade com que o material pode ser reciclado.

Tabela 12.6 Categorias utilizadas para a reciclagem de materiais poliméricos.

Número	Abreviatura	Polímero
1	PET	Poli(tereftalato de etileno)
2	PEAD	Polietileno de alta densidade
3	PVC	Policloreto de vinila
4	PEBD	Polietileno de baixa densidade
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno
7	Nenhuma	Outro

Figura 12.36 Símbolos de reciclagem. A maioria dos recipientes de plástico fabricados atualmente apresenta um símbolo de reciclagem que indica o tipo de polímero usado na fabricação do recipiente e se ele pode ser reciclado.

$$n\,\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{H} + n\,\text{HO}\overset{\text{O}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OH} \longrightarrow \left[\overset{\text{H}}{\text{N}}(\text{CH}_2)_6\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\text{C}}\right]_n + 2n\,\text{H}_2\text{O}$$

Diamina — Ácido adípico — Náilon 6,6

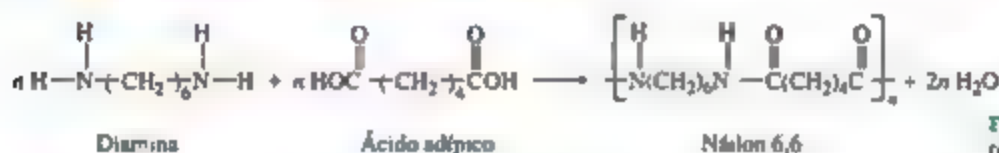
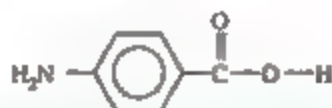



Figura 12.37 Formação do copolímero náilon 6,6.

Reflita

Esta molécula é um bom material de partida para a síntese de um polímero de adição ou de um polímero de condensação?

$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$$

ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE POLÍMEROS

As fórmulas estruturais simples de polietileno e outros polímeros são enganosas. Como quatro ligações circundam cada átomo de carbono no polietileno, os átomos estão dispostos em um arranjo tetraédrico, fazendo com que a cadeia não seja linear como a ilustramos. Além disso, os átomos são relativamente livres para girar em torno das ligações simples C–C. Portanto, em vez de serem lineares e rígidas, as cadeias são flexíveis, dobrando-se facilmente (**Figura 12.38**). A flexibilidade das cadeias moleculares faz com que todo e qualquer material feito desse polímero seja muito flexível.

Tanto os polímeros sintéticos quanto os naturais geralmente consistem de um conjunto de *macromoléculas* (moléculas grandes) de diferentes massas moleculares. Dependendo das condições de formação, as massas moleculares podem variar bastante ou se aproximarem de um valor médio. Em parte, por causa dessa distribuição das massas moleculares, os polímeros são materiais extremamente

Figura 12.38 Segmento de uma cadeia de polietileno. Esse segmento é constituído de 28 átomos de carbono. Em polietilenos comerciais, os comprimentos da cadeia variam de 10^3 a 10^5 unidades de CH_2 aproximadamente.

amorfos (não cristalinos). Em vez de apresentar uma fase cristalina bem definida com um ponto de fusão estabelecido, os polímeros se fundem em intervalos de temperaturas. No entanto, eles podem apresentar uma organização pontual em algumas regiões do sólido, com cadeias alinhadas em arranjos regulares, como mostra a **Figura 12.39**. A extensão de tal ordenação é indicada pelo **grau de cristalinidade** do polímero. Estender ou estirar mecanicamente as cadeias para alinhá-las mediante a passagem do polímero fundido por meio de pequenos orifícios pode aumentar a sua cristalinidade. As forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas as mantêm unidas nas regiões com ordenamento cristalino, tornando o polímero mais denso, mais duro, menos solúvel e mais resistente ao calor. A **Tabela 12.7** mostra como as propriedades do polietileno mudam à medida que o grau de cristalinidade aumenta.

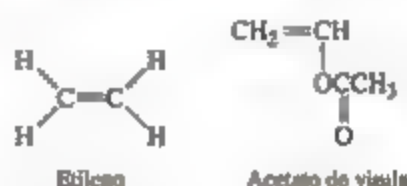
A estrutura linear do polietileno propicia interações intermoleculares que levam à cristalinidade. No entanto, o grau de cristalinidade do polietileno depende da massa molecular média. A polimerização resulta em uma mistura de macromoléculas com valores diferentes de *n* (número de moléculas de monômero) e, portanto, diferentes massas moleculares. O polietileno de baixa densidade (PEBD), utilizado na formação de películas e folhas, apresenta massa molecular média de aproximadamente 10^4 *uma*, densidade inferior a 0,94 g/cm^3, e ramificação substancial de cadeia. Isto é, há cadeias laterais ligadas à cadeia principal do polímero, que inibem a formação de regiões cristalinas, reduzindo a densidade do material. O polietileno de alta densidade (PEAD), usado para produzir garrafas, cilindros e tubos, tem massa molecular média na faixa de 10^6 *uma* e densidade de 0,94 g/cm^3 ou mais. Essa forma tem menos cadeias laterais e, consequentemente, maior grau de cristalinidade.

Polímeros podem ter sua dureza aumentada mediante a indução de ligações químicas entre as cadeias. A formação de ligações entre as cadeias é chamada **ligação cruzada** (**Figura 12.40**). Quanto maior for o número de ligações cruzadas, maior será a rigidez do polímero. Enquanto os materiais termoplásticos são formados por cadeias poliméricas independentes, nos plásticos termofixos, as cadeias se ligam quando aquecidos; as ligações cruzadas permitem que eles conservem suas formas.

Reflita

Em copolímeros formados por monômeros de etileno e acetato de vinila, o ponto de fusão e o grau de cristalinidade diminuem à medida que aumenta a percentagem de acetato de vinila. Sugira uma explicação para esse fenômeno.

$H_2C{=}CH_2$ — Etileno

$CH_2{=}CH{-}OCCH_3$ (com $C{=}O$) — Acetato de vinila

Um exemplo significativo de ligação cruzada é a **vulcanização** da borracha natural, um processo descoberto por Charles Goodyear em 1839. A borracha natural é formada a partir de uma resina líquida, derivada da casca interna da árvore da seringueira, *Hevea brasiliensis*. Quimicamente, é um polímero de isopreno, C_5H_8 (**Figura 12.41**). Como a rotação em torno da ligação dupla carbono–carbono não ocorre facilmente, a orientação dos grupos ligados aos átomos de carbono é rígida. Na borracha natural, as extensões da cadeia estão no mesmo lado da ligação dupla, conforme a Figura 12.41(a).

A borracha natural não é um polímero útil porque é muito macia e quimicamente reativa. No entanto, Goodyear descobriu acidentalmente que adicionar enxofre e, em seguida, aquecer a mistura faz com que a borracha fique mais dura e reduza sua suscetibilidade à oxidação e a outras reações químicas de degradação. O enxofre transforma a borracha em um polímero termofixo, mediante a formação de ligações cruzadas das cadeias poliméricas envolvendo algumas ligações duplas, como mostra esquematicamente a Figura 12.41(b). O cruzamento de cerca de 5% das ligações duplas cria uma borracha resistente e flexível. Quando a borracha é esticada, as ligações cruzadas ajudam a evitar que as cadeias deslizem, fazendo com que a borracha mantenha a sua elasticidade. Como o aquecimento é uma etapa importante desse processo, Goodyear nomeou-o "vulcanização", em homenagem a Vulcano, o deus romano do fogo.

A maioria dos polímeros contém átomos de carbono com hibridização sp^3 sem elétrons π deslocalizados

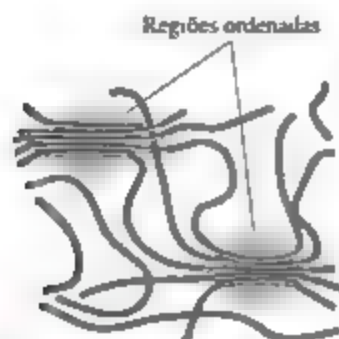



Figura 12.39 Interações entre cadeias poliméricas. Nos círculos, as forças que atuam entre segmentos adjacentes das cadeias levam a organizações análogas nos cristais, embora menos regulares.

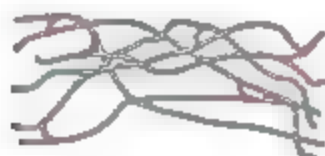



Figura 12.40 Ligação cruzada entre cadeias poliméricas. O conjunto de ligações cruzadas (em vermelho) restringe os movimentos relativos das cadeias de polímero, tornando o material mais duro e menos flexível do que na situação em que as ligações cruzadas não estão presentes.

Tabela 12.7 Propriedades do polietileno como uma função da cristalinidade.

Propriedades	Cristalinidade				
	55%	62%	70%	77%	85%
Ponto de fusão (°C)	109	116	125	130	133
Densidade (g/cm³)	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96
Dureza*	25	47	75	120	165
Tensão limite*	1.700	2.500	3.300	4.200	5.100

*Os resultados do teste mostram que a resistência mecânica do polímero aumenta com o aumento da cristalinidade. A unidade física para o teste de rigidez é o psi $\times 10^{-3}$ (psi = libras por polegada quadrada, do inglês *pounds per square inch*), para o teste de tensão limite, também é usado o psi. A discussão sobre o significado exato e a importância desses testes está além do escopo deste livro.

(a)

$(n-2)$ CH_3, H, C—C, CH_2, CH_2 → CH_3, H, C═C, CH_2 [CH_3, H, C═C, CH_2]$_n$ CH_3, H, C═C, CH_2

Isopreno — Borracha

(b)

CH_3, H_3C, S, S, S, $(S)_n$

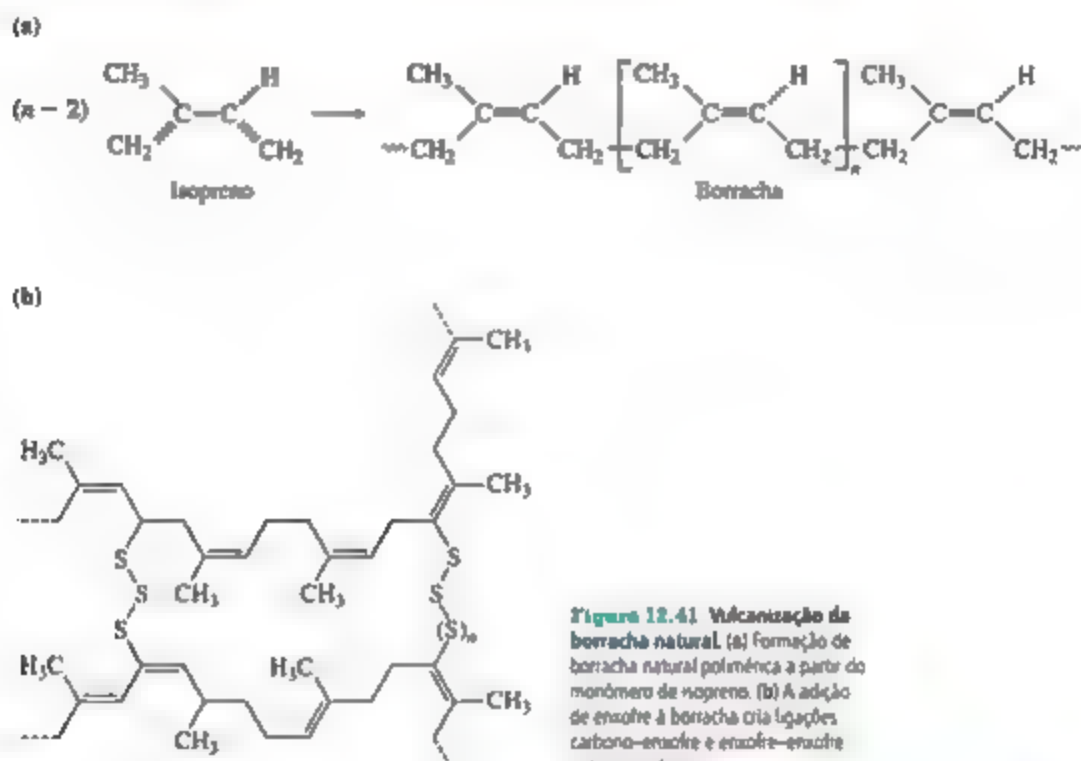



Figura 12.41 Vulcanização da borracha natural. (a) Formação de borracha natural polimérica a partir do monômero de isopreno. (b) A adição de enxofre à borracha cria ligações carbono–enxofre e enxofre–enxofre entre as cadeias.

(Seção 9.6), de modo que eles costumam ser isolantes elétricos e incolores (o que implica uma banda proibida grande). No entanto, se o esqueleto do polímero apresentar ressonância ∞∞ (seções 8.6 e 9.6), os elétrons poderão se deslocalizar ao longo das cadeias, levando o polímero a ter um comportamento semicondutor. Tais "dispositivos eletrônicos poliméricos" atualmente são utilizados em células solares orgânicas leves e flexíveis, transistores orgânicos, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e outros dispositivos baseados em carbono, que diferem de semicondutores inorgânicos como o silício (**Figura 12.42**).

Figura 12.42 Dispositivos eletrônicos poliméricos. Células solares orgânicas flexíveis são feitas a partir de polímeros condutores.

12.9 | NANOMATERIAIS

O prefixo *nano* significa 10^{-9}. ∞∞ (Seção 1.4) Quando as pessoas falam de "nanotecnologia", elas geralmente se referem a dispositivos na escala de 1–100 nm. As propriedades de semicondutores e metais variam nesse mesmo intervalo de tamanho. Nanomateriais — ou seja, materiais com dimensões na escala 1–100 nm — estão sob intensa

pesquisa em laboratórios de todo o mundo, e a química desempenha um papel central nessa investigação.

SEMICONDUTORES EM NANOESCALA

A Figura 12.22 mostra que, em moléculas pequenas, os elétrons ocupam orbitais moleculares discretos, enquanto, em sólidos em macroescala, os elétrons ocupam bandas deslocalizadas. A partir de que tamanho uma molécula começa a se comportar como se tivesse bandas deslocalizadas em vez de orbitais moleculares localizados? No caso de semicondutores, tanto a teoria quanto a experiência mostram que a resposta é aproximadamente de 1 a 10 nm (cerca de 10 a 100 átomos de diâmetro). O número exato depende do material semicondutor em particular. As equações da mecânica quântica, usadas para elétrons em átomos, podem ser aplicadas aos elétrons (e buracos) em semicondutores para estimar o tamanho dos materiais no qual os orbitais moleculares se convertem em bandas eletrônicas. Como esses efeitos se tornam importantes entre 1 e 10 nm, partículas semicondutoras com diâmetro nessa faixa de tamanho são chamadas de *pontos quânticos*.

Um dos efeitos mais espetaculares da redução do tamanho de um cristal semicondutor é que a banda proibida é alterada substancialmente quando este encontra-se na faixa de 1 a 10 nm. À medida que a partícula diminui, a banda proibida fica maior, um efeito observável a olho nu, como mostra a **Figura 12.43**. No nível macro, o semicondutor fosfeto de cádmio apresenta cor preta porque sua banda proibida é pequena (E_g = 0,5 eV) e ele absorve todos os comprimentos de onda da luz visível. Quando os cristais são menores, o material muda de cor progressivamente até que chegue à cor branca. Isso ocorre porque nenhuma luz visível é absorvida. A banda proibida é tão grande que apenas a luz ultravioleta de alta energia pode excitar os elétrons, levando-os à banda de condução (E_g > 3,0 eV).

A obtenção de pontos quânticos é facilitada quando usamos reações químicas que ocorrem em solução. Por exemplo, para produzir CdS, você pode misturar $Cd(NO_3)_2$ e Na_2S em água. Se você não fizer nada além disso, precipitarão grandes cristais de CdS. No entanto, ao adicionar primeiro um polímero com carga negativa à água (como polifosfato, $-(OPO_2)_n-$), o Cd^{2+} associa-se ao polímero, como se fossem minúsculas "almôndegas" no "espaguete"; o polímero. Quando o sulfeto é adicionado, as partículas de CdS crescem, mas o polímero impede a formação de cristais grandes. É necessário fazer diversos pequenos ajustes nas condições reacionais a fim de produzir nanocristais uniformes, tanto em tamanho quanto em forma.

Como aprendemos na Seção 12.7, alguns dispositivos semicondutores podem emitir luz quando uma tensão é aplicada. Outra maneira de fazer semicondutores emitirem luz é iluminá-los com uma luz cujos fótons tenham energias maiores que a energia da banda proibida do semicondutor, um processo chamado *fotoluminescência*. Um elétron da banda de valência absorve um fóton e é promovido à banda de condução. Se, em seguida, o elétron excitado voltar ao buraco que deixou na banda de valência, ele emitirá um fóton com energia igual à energia da banda proibida. No caso dos pontos quânticos, a banda proibida é ajustável ao tamanho dos cristais e, portanto, todas as cores do arco-íris podem ser obtidas a partir de um material, como mostra a **Figura 12.44** para o CdSe.

Reflita

Grandes cristais de ZnS podem exibir fotoluminescência emitindo fótons da região do ultravioleta, com energias iguais à energia da banda proibida e um comprimento de onda de 340 nm. Mediante a produção de nanocristais de tamanho apropriado, é possível deslocar a luminescência de modo que os fótons emitidos estejam na região visível do espectro?

Os pontos quânticos estão sendo explorados para aplicações que vão desde dispositivos eletrônicos até *lasers* para diagnóstico médico por imagem, pois eles são muito brilhantes, estáveis e pequenos o suficiente para serem incorporados por células vivas, mesmo após serem revestidos por uma camada superficial biocompatível.

Figura 12.43 Porções de pó de Cd_3P_2 com diferentes tamanhos de partícula. A seta indica a diminuição do tamanho da partícula e um aumento correspondente na energia da banda proibida, resultando em cores diferentes.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

À medida que o tamanho dos pontos quânticos diminui, o comprimento de onda da luz emitida aumenta ou diminui?

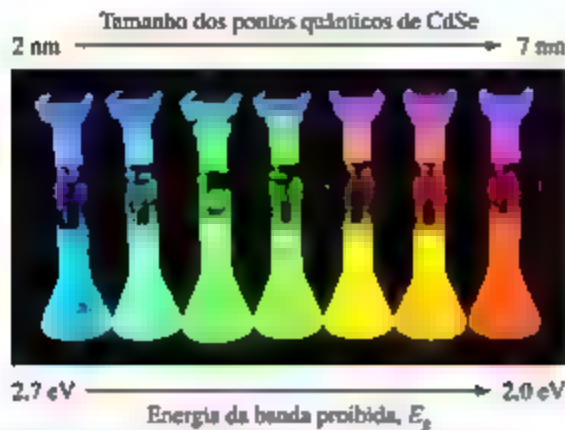



Figura 12.44 A fotoluminescência depende do tamanho das partículas em escala nanométrica. Quando iluminadas com luz ultravioleta, essas soluções, cada uma contendo nanopartículas do semicondutor CdSe, emitem luz que corresponde às suas respectivas bandas proibidas. O comprimento de onda da luz emitida depende do tamanho das nanopartículas de CdSe.

Semicondutores não precisam ser reduzidos à nanoescala nas três dimensões para exibir novas propriedades. Eles podem ser depositados em áreas bidimensionais relativamente grandes de um substrato, mas devem ter apenas alguns nanômetros de espessura para gerar *poços quânticos*. *Fios quânticos* — em que o diâmetro do fio semicondutor é de apenas alguns nanômetros, mas seu comprimento é bem grande — também foram produzidos por várias vias químicas. Tanto nos poços quânticos quanto nos fios quânticos, as medidas em escala nanométrica apresentam um comportamento quântico, mas, em dimensões maiores, as propriedades parecem ser como as de um material volumoso.

METAIS EM NANOESCALA

Metais também têm propriedades incomuns na escala de 1 a 100 nm de comprimento. Fundamentalmente, isso ocorre porque o caminho livre médio ∞ (Seção 10.8) de um elétron em um metal à temperatura ambiente costuma ser cerca de 1 a 100 nm. Assim, quando o tamanho das partículas de um metal é igual a 100 nm ou menos, esperam-se efeitos incomuns, porque o "mar de elétrons" encontra uma "orla" (a superfície da partícula).

Embora não tenhamos conhecimento total sobre o fato, sabemos que há centenas de anos os metais se comportam de maneira diferente quando são divididos em porções extremamente pequenas. Na Idade Média, os fabricantes de vitrais perceberam que o ouro disperso em vidro fundido deixava o vidro com um belo tom vermelho escuro

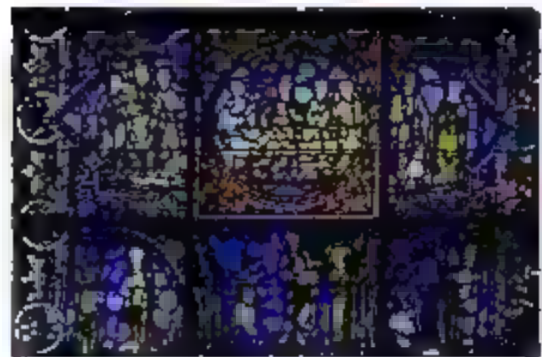



Figura 12.45 Vitral da Catedral de Chartres, na França. As nanopartículas de ouro são responsáveis pela cor vermelha do vitral, que data do século XII.

(**Figura 12.45**). Mais tarde, em 1857, Michael Faraday relatou que dispersões de pequenas partículas de ouro se mostravam bem coloridas e poderiam ser estáveis — algumas das soluções coloidais originais que ele fez ainda estão na Royal Institution of Great Britain's Faraday Museum, em Londres (**Figura 12.46**).

Outras propriedades físicas e químicas das nanopartículas metálicas também são diferentes das propriedades de materiais de maior escala. Por exemplo, partículas de ouro inferiores a 20 nm de diâmetro se fundem a uma temperatura muito mais baixa que um pedaço de ouro. Já quando as partículas têm entre 2 e 3 nm de diâmetro, o ouro deixa de ser um metal "nobre" e não reativo: com esse tamanho ele se torna quimicamente reativo.

Em escala nanométrica, a prata tem propriedades análogas às do ouro e também apresenta belas cores, embora seja mais reativa. Atualmente, laboratórios de pesquisa de todo o mundo têm grande interesse pelas propriedades óticas incomuns das nanopartículas metálicas e por suas aplicações em diagnóstico biomédico por imagem e detecção de substâncias químicas.

Figura 12.46 Soluções de nanopartículas coloidais de ouro feitas por Michael Faraday em 1850. Elas estão em exposição no Faraday Museum, em Londres.

CARBONO EM NANOESCALA

Vimos que o carbono elementar é bastante versátil. Em sua forma sólida massiva, com hibridização sp^3, ele é o diamante; já com hibridização sp^2, é grafite. Ao longo das últimas três décadas, os cientistas descobriram que o carbono com hibridização sp^2 também pode formar moléculas discretas, tubos unidimensionais e folhas bidimensionais em nanoescala. Cada uma dessas formas de carbono apresenta propriedades muito interessantes.

Até meados dos anos 1980, pensava-se que existiam somente duas formas de carbono sólido puro: diamante e grafite, sólidos de rede covalente. No entanto, em 1985, um grupo de pesquisadores liderados por Richard Smalley e Robert Curl, da Universidade Rice, e Harry Kroto, da Universidade de Sussex, Inglaterra, vaporizaram uma amostra de grafite com um pulso intenso de *laser* e usaram uma corrente de gás hélio para levar o carbono vaporizado a um espectrômetro de massa. (Seção 2.4, O espectrômetro de massa) O espectro de massa mostrou picos correspondentes a aglomerados de átomos de carbono e um pico particularmente forte correspondente a moléculas compostas de 60 átomos de carbono, C_{60}.

Como os aglomerados de C_{60} se formaram preferencialmente, o grupo propôs uma forma bem diferente de carbono: *moléculas* de C_{60} quase esféricas. Eles sugeriram que os átomos de carbono C_{60} formavam uma "bola" com 32 faces, sendo 12 delas pentágonos, e 20 hexágonos (**Figura 12.47**), exatamente como uma bola de futebol. A forma dessa molécula lembra a cúpula geodésica inventada pelo engenheiro norte-americano e filósofo R. Buckminster Fuller. Dessa forma, o C_{60} foi chamado de "buckminsterfulereno" ou simplesmente de "bucky-bola". Desde a descoberta do C_{60}, outras moléculas parecidas constituídas de carbono puro foram desenvolvidas. Hoje, essas moléculas são conhecidas como fulerenos.

Quantidades consideráveis de bucky-bolas podem ser preparadas ao evaporar grafite com uma corrente elétrica em uma atmosfera de gás hélio. Cerca de 14% da fuligem resultante consiste de C_{60} e uma molécula associada, C_{70}, com uma estrutura mais alongada. Os gases ricos em carbono, que se condensam para formar o C_{60} e o C_{70} também contêm outros fulerenos, e a maior parte deles tem mais átomos de carbono, assim como o C_{76} e o C_{84}. O menor fulereno possível, o C_{20}, foi detectado pela primeira vez em 2000. Essa pequena molécula em forma de bola é muito mais reativa que os fulerenos maiores. Como os fulerenos são moléculas, eles se dissolvem em vários solventes orgânicos, ao passo que o diamante e o grafite não o fazem. Essa solubilidade permite que os fulerenos sejam separados dos outros componentes da fuligem e uns dos outros. Além disso, permite o estudo de suas reações em solução.

Logo após a descoberta do C_{60}, químicos descobriram os nanotubos de carbono (**Figura 12.48**). Eles são como folhas de grafite enroladas, com uma ou ambas as extremidades vedadas por metade de uma molécula de C_{60}. A produção dos nanotubos de carbono é semelhante à produção do C_{60}. Eles podem ter *paredes múltiplas* ou *paredes simples*. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas consistem em tubos dentro de tubos, ao passo que nanotubos de carbono de paredes simples são tubos individuais. Os nanotubos de carbono de parede simples podem ter 1.000 nm de comprimento ou mais, mas têm apenas cerca de 1 nm de diâmetro. Dependendo do diâmetro da folha de grafite e de como ela é enrolada, os nanotubos de carbono podem se comportar como semicondutores ou metais.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quantas ligações faz cada átomo de carbono do C_{60}? Com base nessa observação, você acredita que as ligações no C_{60} são mais parecidas com as formadas no diamante ou no grafite?

Figura 12.47 Buckminsterfulereno, C_{60}. A molécula tem uma estrutura altamente simétrica. Os 60 átomos de carbono ocupam os vértices de um icosaedro truncado. A ilustração inferior mostra apenas as ligações entre os átomos de carbono.

Figura 12.48 Modelos atômicos de nanotubos de carbono. Esquerda: nanotubo do tipo *Armchair*, que apresenta comportamento metálico. Direita: Nanotubo do tipo *Zigzag*, que pode se comportar como metal ou semicondutor, dependendo do diâmetro do tubo.

O fato de que os nanotubos de carbono, sem qualquer dopagem, podem se comportar como semicondutores ou metais é algo único entre os materiais em estado sólido, e os laboratórios de todo o mundo estão testando dispositivos eletrônicos à base de carbono. Os nanotubos de carbono também estão sendo explorados em razão de suas propriedades mecânicas. A estrutura de ligações carbono–carbono dos nanotubos implica que as imperfeições que possam surgir em um nanofio de metal com dimensões comparáveis sejam quase inexistentes. Experimentos com nanotubos de carbono específicos sugerem que eles são mais fortes que o aço, considerando um aço com as mesmas dimensões de um nanotubo de carbono. Os nanotubos de carbono têm sido convertidos em fibras com polímeros, dando grande força e resistência ao material composto.

O grafeno é uma outra forma bidimensional do carbono que tem sido experimentalmente isolada e estudada. Apesar de suas propriedades terem sido objeto de previsões teóricas por mais de 60 anos, apenas em 2004 pesquisadores da Universidade de Manchester, na Inglaterra, isolaram e identificaram folhas individuais de átomos de carbono com a estrutura de favo de mel, conforme a **Figura 12.49**. Surpreendentemente, a técnica que usaram para isolar uma única camada de grafeno foi descascar sucessivamente as camadas finas de grafite usando uma fita adesiva. As camadas individuais de grafeno foram, então, transferidas para uma pastilha de silício contendo um revestimento bem definido de SiO_2. Quando uma única camada de grafeno é deixada sobre a pastilha, tem-se como resultado um padrão de contraste interferente que pode ser visto com um microscópio óptico. Se não fosse por essa maneira simples — porém eficaz — de identificar cristais individuais de grafeno, eles provavelmente ainda permaneceriam desconhecidos. Subsequentemente, foi mostrado que o grafeno pode ser depositado em superfícies de outros tipos de cristal. Os cientistas que fizeram essa descoberta, Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010 por seu trabalho.

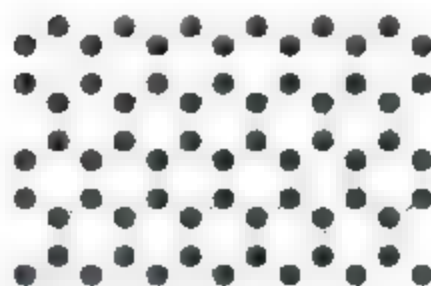



FIGURA 12.49 Porção de uma folha bidimensional de grafeno.

As propriedades do grafeno são notáveis. Ele é muito forte e apresenta alta condutividade térmica, superando os nanotubos de carbono em ambos os aspectos. É um semimetal, o que significa que a sua estrutura eletrônica se assemelha à de um semicondutor em que a energia da banda proibida é igual a zero. A combinação do caráter bidimensional do grafeno com o fato de que ele é um semimetal permite que os elétrons se desloquem por longas distâncias, de até 0,3 μm, sem serem espalhados por outro elétron, átomo ou impureza. O grafeno pode suportar densidades de corrente elétrica seis vezes maiores que o cobre. Mesmo com apenas um átomo de espessura, pode absorver 2,3% da luz solar que incide sobre ele. Atualmente, cientistas estão explorando maneiras de incorporar o grafeno a várias tecnologias, incluindo dispositivos eletrônicos, sensores, baterias e células solares.

EXERCÍCIO INTEGRADOR

Unindo conceitos

Os polímeros que podem conduzir eletricidade são chamados de *polímeros condutores*. Alguns polímeros podem se comportar como semicondutores e outros quase como metais. O poliacetileno é um exemplo de polímero semicondutor, que também pode ser dopado para aumentar sua condutividade.

O poliacetileno é feito a partir de acetileno em uma reação que parece simples, mas que, na verdade, é complexa.

H—C≡C—H (Acetileno) ⟶ ⫞CH═CH⫟$_n$ (Poliacetileno)

(a) Qual é a hibridização dos átomos de carbono e a geometria em torno desses átomos no acetileno e no poliacetileno?

(b) Escreva a equação balanceada da produção de poliacetileno a partir do acetileno.

(c) O acetileno é um gás sob condições padrão de temperatura e pressão (298 K, 1,00 atm). Quantos gramas de poliacetileno você pode produzir a partir de 5,00 L de gás acetileno na CPTP? Considere que o acetileno se comporta de maneira ideal e que a reação de polimerização ocorre com 100% de rendimento.

(d) Utilizando as entalpias médias de ligação da Tabela 8.4, determine se a produção de poliacetileno a partir de acetileno é endotérmica ou exotérmica.

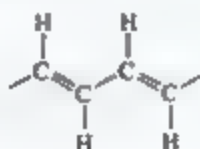
(e) Uma amostra de poliacetileno absorve luz na faixa de 300 nm a 650 nm. Qual a energia de sua banda proibida, em elétrons-volts?

SOLUÇÃO

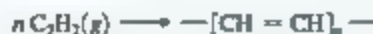
Analise Para o item (a), precisamos lembrar o que aprendemos sobre hibridização sp, sp^2 e sp^3, bem como sobre geometria. ∞∞ (Seção 9.5) Para o item (b), devemos escrever uma equação balanceada. Para o item (c), precisamos usar a equação do gás ideal. ∞∞ (Seção 10.4) Para o item (d), precisamos recordar a definição de endotérmico e exotérmico, e como as entalpias de ligação podem ser usadas para prever entalpias de reações globais. ∞∞ (Seção 8.8) Finalmente, para o item (e), precisamos relacionar a absorção de luz às diferenças entre os níveis de energia dos estados preenchido e vazio em um material. ∞∞ (Seção 6.3)

Planeje Para o item (a), devemos desenhar as estruturas químicas do reagente e do produto. Para o item (b), devemos nos certificar de que a equação está devidamente balanceada. Para o item (c), precisamos converter litros de gás em mols de gás com base na equação do gás ideal ($PV = nRT$); em seguida vamos converter mols de gás acetileno em mols de poliacetileno, usando a resposta para o item (b); por fim, podemos convertê-los em gramas de poliacetileno. Para o item (d), devemos relembrar que $\Delta H_{rea} = \Sigma$ (entalpias de ligações quebradas) $- \Sigma$ (entalpias de ligações formadas). ∞∞ (Seção 8.8) Para o item (e), temos de perceber que a menor energia absorvida por um material indicará sua banda proibida E_g (para um semicondutor ou isolante) e combinar as equações $E = h\nu$ e $c = \lambda\nu$ ($E = hc/\lambda$) para encontrar E_g.

(a) O carbono sempre forma quatro ligações. Desse modo, cada átomo de C deve fazer uma ligação simples com o H e uma ligação tripla com o outro átomo de C do acetileno. Como resultado, cada átomo de C tem dois domínios eletrônicos e deve ter hibridização sp. Essa hibridização sp também significa que os ângulos das ligações C—H—C do acetileno são de 180° e a molécula é linear.

Podemos ilustrar a estrutura parcial do poliacetileno da seguinte maneira:

Todos os carbonos são idênticos, mas agora eles têm três domínios eletrônicos ligantes que os circundam. Portanto, a hibridização de cada átomo de carbono é sp^2, e cada carbono tem geometria local trigonal plana com ângulos de 120°.

(b) Podemos escrever:

$$n\,C_2H_2(g) \longrightarrow -[CH=CH]_n-$$

Observe que todos os átomos originalmente presentes no acetileno aparecem no produto poliacetileno.

(c) Podemos usar a equação do gás ideal da seguinte maneira:

$$PV = nRT$$
$$(1{,}00 \text{ atm})(5{,}00 \text{ L}) = n(0{,}08206 \text{ L-atm/K-mol})(298 \text{ K})$$
$$n = 0{,}204 \text{ mol}$$

O acetileno tem massa molar de 26,0 g/mol, portanto, a massa de 0,204 mol é:

$$(0{,}204 \text{ mol})(26{,}0 \text{ g/mol}) = 5{,}32 \text{ g acetileno}$$

Observe que, com base na resposta ao item (b), todos os átomos presentes no acetileno estão no poliacetileno. Em razão da conservação da massa, a massa de poliacetileno produzida também deve ser de 5,32 g, se considerarmos 100% de rendimento.

(d) Vamos considerar o caso para $n = 1$. Observamos que o lado do reagente na equação do item (b) tem uma ligação tripla C≡C e duas ligações simples C—H. O lado do produto na equação do item (b) tem uma ligação dupla C=C, uma ligação simples C—C (para ligar ao monômero adjacente) e duas ligações simples C—H. Por isso, estamos quebrando uma ligação tripla C≡C e formando uma ligação dupla C=C e uma ligação simples C—C. Consequentemente, a variação de entalpia para a formação do poliacetileno é:

ΔH_{rea} = (C≡C entalpia da ligação tripla) − (C=C entalpia da ligação dupla) − (C—C entalpia da ligação simples)
$\Delta H_{rea} = (839 \text{ kJ/mol}) - (614 \text{ kJ/mol}) - (348 \text{ kJ/mol}) =$
-123 kJ/mol

Como ΔH é um número negativo, a reação libera calor e é exotérmica.

(e) A amostra de poliacetileno absorve muitos comprimentos de onda de luz, mas é o maior que importa, correspondendo à energia mais baixa.

$E = hc/\lambda$
$E = (6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3{,}00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})/(650 \times 10^{-9})$
$E = 3{,}06 \times 10^{-19} \text{ J}$

Reconhecemos que essa energia corresponde à diferença de energia entre a parte inferior da banda de condução e a parte superior da banda de valência, por isso equivale à banda proibida, E_g. Agora precisamos converter o valor para elétron-volts. Uma vez que $1{,}602 \times 10^{-19}$ J = 1 eV, temos:

$$E_g = 1{,}91 \text{ eV}$$

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS (INTRODUÇÃO E SEÇÃO 12.1) As estruturas e as propriedades dos sólidos podem ser classificadas de acordo com as forças que unem os átomos. Um mar deslocalizado de elétrons de valência, compartilhados por todas as moléculas dos **sólidos metálicos**, as mantém unidas. As moléculas dos **sólidos iônicos** são unidas pela atração mútua entre cátions e ânions, já as moléculas dos **sólidos de rede covalente**, por uma extensa rede de ligações covalentes, e as moléculas dos **sólidos moleculares**, por forças intermoleculares fracas. **Polímeros** têm cadeias de átomos muito longas, unidas por ligações covalentes. Essas cadeias geralmente estão unidas umas às outras por forças intermoleculares fracas. Por fim, **nanomateriais** são sólidos em que as dimensões dos cristais individuais são da ordem de 1 a 100 nm.

ESTRUTURAS DE SÓLIDOS (SEÇÃO 12.2) Em **sólidos cristalinos**, as partículas são dispostas em um padrão que se repete regularmente. Em **sólidos amorfos**, no entanto, as partículas não exibem ordem. Em um **sólido cristalino**, a menor unidade de repetição é chamada de **célula unitária**. Todas as células unitárias de um cristal contêm um arranjo idêntico de átomos. O padrão geométrico de pontos em que as células unitárias estão dispostas é chamado de **estrutura cristalina**. Para gerar uma estrutura cristalina, um padrão de repetição, que representa um átomo ou um grupo de átomos, é associado a cada ponto da rede cristalina. Em duas dimensões, a célula unitária é um paralelogramo em que tamanho e forma são definidos por dois **vetores de rede** (*a* e *b*). Há cinco **estruturas primitivas** nas quais os ponto da rede cristalina estão localizados apenas nos vértices da célula unitária: quadrada, hexagonal, retangular, rômbica e oblíqua. Em três dimensões, a célula unitária é um paralelepípedo cujo tamanho e forma são definidos por três vetores de rede (*a*, *b* e *c*), e há sete estruturas primitivas, cúbica, tetragonal, hexagonal, romboédrica, ortorrômbica, monoclínica e triclínica. Colocar um ponto da rede cristalina adicional no centro de uma célula unitária cúbica resulta em uma **estrutura cúbica de corpo centrado**, enquanto colocar um ponto adicional no centro de cada face da célula unitária resulta em uma **estrutura cúbica de face centrada**.

SÓLIDOS METÁLICOS (SEÇÃO 12.3) **Sólidos metálicos** costumam ser bons condutores de eletricidade e calor, e *maleáveis*, o que significa que eles podem ser achatados em folhas finas e *dúcteis*, ou seja, que podem ser transformados em fios. Metais tendem a formar estruturas em que os átomos ficam densamente empacotados. Duas formas associadas de empacotamento são possíveis, o **empacotamento cúbico** e o **empacotamento hexagonal**. Em ambos, cada átomo tem **número de coordenação** 12. **Ligas** são materiais com propriedades metálicas características, compostas por mais de um elemento. Os elementos de uma liga podem ser distribuídos de maneira homogênea ou heterogênea. Ligas que contêm misturas homogêneas de elementos podem ser ligas de substituição ou intersticiais. Em uma **liga de substituição**, os átomos do(s) elemento(s) minoritário(s) ocupam posições geralmente ocupadas por átomos do elemento majoritário. Em uma **liga intersticial**, átomos do(s) elemento(s) minoritário(s), átomos não metálicos geralmente menores, ocupam posições intersticiais que se encontram nos "buracos" entre os átomos do elemento majoritário. Em uma **liga heterogênea**, os elementos não são distribuídos uniformemente, em vez disso, duas ou mais fases distintas, com composições características, estão presentes. **Compostos intermetálicos** são ligas com composição fixa e propriedades definidas.

LIGAÇÕES METÁLICAS (SEÇÃO 12.4) As propriedades dos metais podem ser explicadas de maneira qualitativa pelo **modelo do mar de elétrons**, em que os elétrons estão livres para se mover pelo metal. No modelo do orbital molecular, os orbitais atômicos de valência dos átomos do metal interagem para formar **bandas** de energia que não estão completamente preenchidas por elétrons de valência. Consequentemente, chamamos a estrutura eletrônica de um sólido compacto de **estrutura de banda**. Os orbitais que constituem a banda de energia estão deslocalizados nos átomos do metal, e suas energias são muito próximas. Em um metal, os orbitais das camadas de valência *s*, *p* e *d* formam bandas, que por sua vez se sobrepõem, resultando em uma ou mais bandas parcialmente preenchidas. Como as diferenças de energia entre os orbitais *dentro de uma banda* são extremamente pequenas, promover elétrons para orbitais de maior energia requer pouca energia, possibilitando condutividades elétrica e térmica elevadas, bem como outras propriedades metálicas características.

SÓLIDOS IÔNICOS (SEÇÃO 12.5) **Sólidos iônicos** consistem em cátions e ânions unidos por atrações eletrostáticas. Uma vez que essas interações são bastante fortes, os compostos iônicos tendem a ter pontos de fusão elevados. As forças atrativas se tornam mais fortes à medida que as cargas dos íons aumentam e/ou os seus tamanhos diminuem. A presença de interações atrativas (cátion–ânion) e repulsivas (cátion–cátion e ânion–ânion) ajuda a explicar o motivo de os compostos iônicos serem quebradiços. Assim como os metais, as estruturas de compostos iônicos tendem a ser simétricas, mas, para evitar o contato direto entre os íons de mesma carga, os números de coordenação são necessariamente menores do que os observados em metais empacotados (tipicamente 4 a 8). A estrutura exata depende das dimensões relativas dos íons e da proporção de cátions e ânions na fórmula empírica.

SÓLIDOS MOLECULARES (SEÇÃO 12.6) **Sólidos moleculares** consistem em átomos ou moléculas unidas por forças intermoleculares. Como essas forças são relativamente fracas, os sólidos moleculares tendem a ser macios e apresentarem pontos de fusão baixos. O ponto de fusão depende da intensidade das forças intermoleculares e da eficiência de empacotamento das moléculas.

SÓLIDOS DE REDE COVALENTE (SEÇÃO 12.7) **Sólidos de rede covalente** consistem em átomos unidos em grandes redes por ligações covalentes. Esses sólidos são mais duros e apresentam pontos de fusão mais elevados do que os sólidos moleculares. Exemplos importantes incluem o diamante, no qual os carbonos formam tetraedros, e o grafite, em que os átomos de carbono com hibridização sp^2 formam camadas hexagonais. Os **semicondutores** são sólidos que conduzem eletricidade, porém menos que os metais. Já os **isolantes** não conduzem eletricidade. Semicondutores elementares, como o Si e o Ge, e semicondutores compostos, como o GaAs, o InP e o CdTe, são exemplos

importantes de sólidos de rede covalente. Em um semicondutor, orbitais moleculares ligantes preenchidos compõem a **banda de valência**, enquanto orbitais moleculares antiligantes vazios compõem a **banda de condução**. As bandas de condução e de valência são separadas por uma faixa de energia denominada **banda proibida**, E_g. O tamanho da banda proibida aumenta à medida que o comprimento da ligação diminui e à medida que a diferença de eletronegatividade entre os dois elementos aumenta. A **dopagem** de semicondutores altera sua capacidade de conduzir eletricidade. Um semicondutor do tipo *n* é aquele cuja dopagem resulta em excesso de elétrons na banda de condução. Já um semicondutor do tipo *p* é aquele cuja dopagem resulta na ausência de elétrons, denominada **buracos**, na banda de valência.

POLÍMEROS (SEÇÃO 12.8) Os **polímeros** são moléculas de alta massa molecular, formadas pela união de um grande número de pequenas moléculas, chamadas **monômeros**. Os **plásticos** são materiais que podem ser produzidos em diversos formatos, geralmente pela aplicação de calor e pressão. Os polímeros **termoplásticos** podem ser remodelados, o que costuma acontecer por meio do aquecimento, diferentemente dos **plásticos termofixos**, que são transformados em objetos por meio de um processo químico irreversível e não podem ser facilmente remodelados. Um **elastômero** é um material que apresenta um comportamento elástico; isto é, que retorna à sua forma original depois de ser estirado ou dobrado.

Em uma reação de **polimerização por adição**, as moléculas formam novas ligações mediante "a abertura" de ligações π existentes. Por exemplo, o polietileno é formado quando ligações duplas carbono–carbono no etileno "são abertas". Em uma reação de **polimerização por condensação**, os monômeros se unem mediante a eliminação de uma molécula pequena. Os vários tipos de náilon são formados, por exemplo, pela remoção de uma molécula de água após a união entre uma amina e um ácido carboxílico. Um polímero formado a partir de dois monômeros diferentes é chamado de **copolímero**.

Os polímeros são, em grande parte, amorfos, mas alguns materiais têm um grau de **cristalinidade**. Para uma determinada composição química, a cristalinidade depende da massa molecular e do grau de ramificação da cadeia polimérica principal. As propriedades poliméricas também são fortemente afetadas pelas **ligações cruzadas**, em que cadeias curtas de átomos conectam as longas cadeias poliméricas. Cadeias curtas de átomos de enxofre conectam as cadeias da borracha mediante ligações cruzadas; tal processo é chamado de **vulcanização**.

NANOMATERIAIS (SEÇÃO 12.9) Quando uma ou mais dimensões de um material tornam-se suficientemente pequenas, geralmente menor que 100 nm, as propriedades dos materiais mudam. Materiais com dimensões nessa escala de comprimento são chamados de **nanomateriais**. Pontos quânticos são partículas semicondutoras com diâmetros de 1 a 10 nm. Nessa faixa de tamanho, a energia da banda proibida do material passa a depender do tamanho. Nanopartículas de metais têm propriedades físicas e químicas diferentes na escala de tamanho de 1 a 100 nm. Por exemplo, as nanopartículas de ouro são mais reativas do que o ouro maciço e não apresentam cor dourada. A nanociência tem produzido uma série de formas antes desconhecidas do carbono com hibridização sp^2. Os fulerenos, como o C_{60}, são grandes moléculas com apenas átomos de carbono. Os nanotubos de carbono são folhas de grafite enroladas, que se comportam como semicondutores ou como metais, dependendo da maneira com que a folha foi enrolada. O grafeno, uma camada isolada de grafite, é uma forma bidimensional de carbono. Atualmente, o desenvolvimento desses nanomateriais visa muitas aplicações, como na produção de dispositivos eletrônicos, baterias e células solares, e na medicina.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Classificar sólidos com base em suas ligações e forças intermoleculares, e compreender de que modo as diferenças nas ligações se relacionam com as propriedades físicas (Seção 12.1).
- Descrever a diferença entre sólidos cristalinos e amorfos. Definir e descrever as relações entre células unitárias, estrutura cristalina, vetores de rede e pontos da rede cristalina (Seção 12.2).
- Explicar por que há um número limitado de estruturas. Reconhecer as cinco estruturas primitivas bidimensionais e as sete estruturas primitivas tridimensionais. Descrever as localizações dos pontos da rede cristalina em estruturas de corpo centrado e de face centrada (Seção 12.2).
- Listar as características e as propriedades dos metais (Seção 12.3).
- Calcular a fórmula empírica e a densidade de sólidos iônicos e metálicos a partir de uma representação da célula unitária. Estimar o comprimento de uma célula unitária cúbica com base no raio de átomos e íons presentes (seções 12.3 e 12.5).
- Explicar a diferença entre ligas homogêneas e heterogêneas. Descrever as diferenças entre as ligas de substituição, as ligas intersticiais e os compostos intermetálicos (Seção 12.3).
- Explicar o modelo de mar de elétrons para a ligação metálica (Seção 12.4).
- Aplicar o modelo do orbital molecular para a ligação metálica e como este gera as estruturas de banda eletrônicas de metais, bem como prever qualitativamente as tendências no ponto de fusão, no ponto de ebulição e na dureza dos metais (Seção 12.4).
- Prever as estruturas de sólidos iônicos com base nos raios iônicos e em sua fórmula empírica (Seção 12.5).
- Interpretar dados de pontos de fusão e de ebulição de sólidos moleculares, em termos de forças intermoleculares e empacotamento cristalino (Seção 12.6).
- Definir os termos *banda de valência*, *banda de condução*, *banda proibida*, *buracos* (o significado químico), *semicondutor* e *isolante* (Seção 12.7).
- Explicar as energias relativas de banda proibida de semicondutores em relação às tendências periódicas (Seção 12.7).

- Prever de que maneira as dopagens dos tipos *n* e *p* podem ser utilizadas para controlar a condutividade de semicondutores (Seção 12.7).
- Definir os termos *plástico, termoplástico, plástico termofixo, elastômero, copolímeros* e *ligação cruzada* (Seção 12.8).
- Descrever de que forma os polímeros são formados a partir de monômeros e reconhecer as características de uma molécula que permitem reagir para produzir um polímero. Explicar as diferenças entre polimerização de adição e polimerização de condensação (Seção 12.8).
- Explicar de que maneira as interações entre as cadeias poliméricas impactam as propriedades físicas dos polímeros (Seção 12.8).
- Descrever como as propriedades de semicondutores e metais maciços se alteram à medida que o tamanho dos cristais diminui para uma escala de comprimento nanométrico (Seção 12.9).
- Descrever as estruturas e as propriedades únicas de fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno (Seção 12.9).

EQUAÇÕES-CHAVE

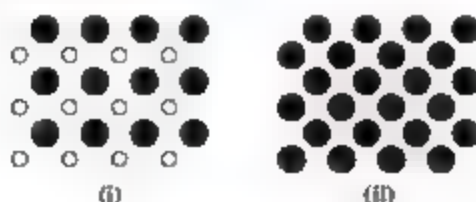
$$\frac{\text{Número de cátions por fórmula unitária}}{\text{Número de ânions por fórmula unitária}} = \frac{\text{número de coordenação dos ânions}}{\text{número de coordenação dos cátions}} \quad [12.1]$$

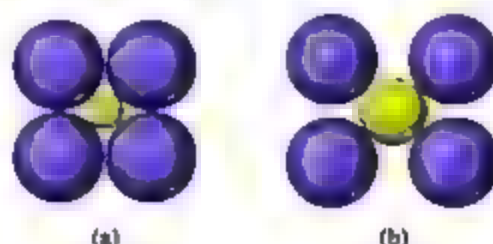
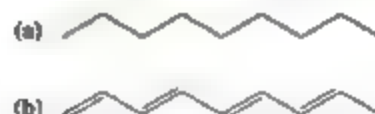
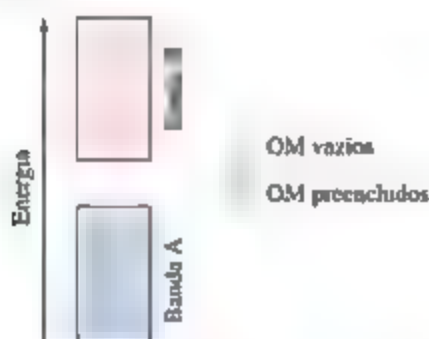
Relação entre os números de coordenação de cátions e ânions e a fórmula empírica de um composto iônico

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

12.1 Observe os dois sólidos mostrados a seguir. Um deles é um semicondutor e o outro é um isolante. Qual é qual? Explique seu raciocínio. [seções 12.1, 12.7]

12.2 Para cada uma das estruturas bidimensionais mostradas a seguir, **(a)** trace a célula unitária, **(b)** determine o tipo de estrutura bidimensional (com base na Figura 12.4), e **(c)** determine quantos círculos de cada tipo (branco ou preto) há por célula unitária. [Seção 12.2]

12.3 **(a)** Que tipo de empacotamento é visto na foto a seguir? **(b)** Qual é o número de coordenação de cada bola de canhão presente no interior da pilha? **(c)** Quais são os números coordenação das balas de canhão numeradas no lado visível da pilha? [Seção 12.3]

12.4 Quais arranjos de cátions (amarelo) e ânions (azul) é o mais estável em uma estrutura? Explique seu raciocínio. [Seção 12.5]

12.5 Qual dos seguintes fragmentos moleculares é o mais suscetível para gerar condutividade elétrica? Explique seu raciocínio. [seções 12.6, 12.8]

12.6 A estrutura eletrônica de um semicondutor dopado é mostrada a seguir. (a) Qual banda, A ou B, é a banda de valência? (b) Qual é a banda de condução? (c) Qual banda é formada por orbitais moleculares ligantes? (d) Esse é um exemplo de semicondutor do tipo *n* ou do tipo *p*? (e) Se o semicondutor é o germânio, qual dos seguintes elementos pode ser o dopante: o Ga, o Si ou o P? [Seção 12.7]

12.7 A seguir, há ilustrações de dois polímeros diferentes. Qual desses polímeros é o mais cristalino? Qual deles tem o ponto de fusão mais alto? [Seção 12.8]

12.8 A imagem a seguir mostra a fotoluminescência de quatro amostras diferentes de nanocristais de CdTe, cada uma incorporada a uma matriz polimérica. A fotoluminescência ocorre porque as amostras estão sendo irradiadas por uma fonte de luz UV. Os nanocristais em cada frasco têm diferentes tamanhos médios. Os tamanhos são 4,0; 3,5; 3,2; e 2,8 nm. (a) Qual frasco contém os nanocristais de 4,0 nm? (b) Quais frascos contêm os nanocristais de 2,8 nm? (c) Cristais de CdTe maiores que aproximadamente 100 nm têm uma banda proibida de 1,5 eV. Qual seria o comprimento de onda e a frequência de luz emitida por esses cristais? Que tipo de luz é esse? [seções 12.7 e 12.9]

CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS (SEÇÃO 12.1)

12.9 Ligações covalentes ocorrem em sólidos moleculares e de rede covalente. Qual das seguintes afirmações explica melhor por que esses dois tipos de sólido diferem em relação à dureza e ao ponto de fusão?

(a) As moléculas de sólidos moleculares têm ligações covalentes mais fortes do que as formadas por sólidos de rede covalente.

(b) As moléculas de sólidos moleculares são unidas por interações intermoleculares fracas.

(c) Os átomos presentes em sólidos de rede covalente são mais polarizáveis do que os átomos presentes em sólidos moleculares.

(d) Sólidos moleculares são mais densos que os sólidos de rede covalente.

12.10 O silício é o componente fundamental de circuitos integrados, possuindo a mesma estrutura que o diamante. (a) O Si é um sólido molecular, metálico, iônico ou de rede covalente? (b) O silício reage facilmente para formar o dióxido de silício, SiO_2, que é bastante duro e insolúvel em água. O SiO_2 é mais provavelmente um sólido molecular, metálico, iônico ou de rede covalente?

12.11 Que tipos de forças de atração existem entre as partículas (átomos, moléculas ou íons) em (a) cristais moleculares, (b) cristais de rede covalente, (c) cristais iônicos, e (d) cristais metálicos?

12.12 Que tipo (ou tipos) de sólido cristalino é caracterizado por cada um dos itens a seguir? (a) Alta mobilidade de elétrons pelo sólido; (b) maciez e ponto de fusão relativamente baixo; (c) ponto de fusão alto e baixa condutividade elétrica; (d) rede de ligações covalentes.

12.13 Indique o tipo de sólido (molecular, metálico, iônico ou de rede covalente) em cada composto. (a) $CaCO_3$, (b) Pt, (c) ZrO_2 (ponto de fusão, 2.677 °C), (d) açúcar de mesa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), (e) benzeno (C_6H_6), (f) I_2.

12.14 Indique o tipo de sólido (molecular, metálico, iônico ou de rede covalente) para cada composto: (a) InAs, (b) MgO, (c) HgS, (d) In, (e) HBr.

12.15 Uma substância branca funde-se com certa decomposição a 730 °C. Como um sólido, ele não conduz eletricidade, mas se dissolve em água para formar uma solução condutora. Que tipo de sólido (molecular, metálico de rede covalente ou iônico) essa substância deve ser?

12.16 Você tem uma substância branca que sublima a 3.000 °C; o sólido é um não condutor de eletricidade e é insolúvel em água. Que tipo de sólido (molecular, metálico, de rede covalente ou iônico) essa substância pode ser?

ESTRUTURAS DOS SÓLIDOS (SEÇÃO 12.2)

12.17 (a) Faça uma ilustração que represente um sólido cristalino em nível atômico. (b) Em seguida, faça uma ilustração que represente um sólido amorfo em nível atômico.

12.18 A sílica amorfa, SiO_2, tem uma densidade de cerca de 2,2 g/cm^3, enquanto a densidade do quartzo cristalino, outra forma do SiO_2, é 2,65 g/cm^3. Qual das seguintes afirmações é a melhor explicação para a diferença de densidade?

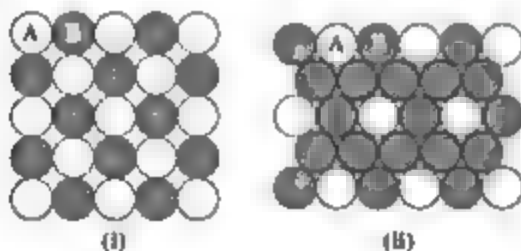
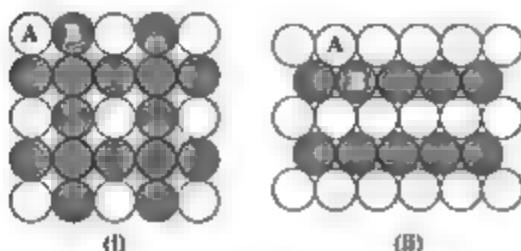
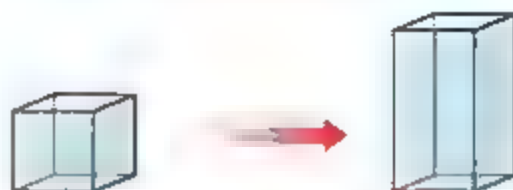
(a) A sílica amorfa é um sólido de rede covalente, mas o quartzo é metálico.

(b) A sílica amorfa é cristalizada em uma estrutura cúbica primitiva.

(c) O quartzo é mais duro que a sílica amorfa.

(d) O quartzo deve ter uma célula unitária maior que a sílica amorfa.

(e) Os átomos presentes na sílica amorfa não empacotam de maneira tão eficiente em três dimensões, em comparação aos átomos presentes no quartzo.

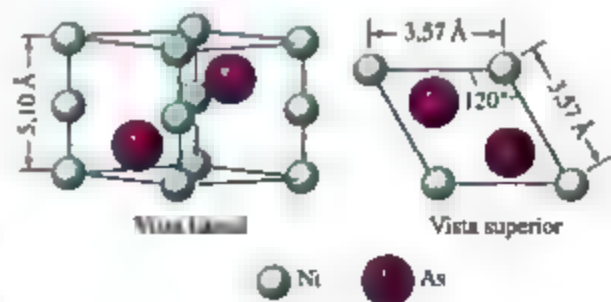
12.19 Dois padrões de empacotamento para duas esferas diferentes são mostrados a seguir. Para cada estrutura (a) faça uma ilustração da célula unitária bidimensional; (b) determine o ângulo entre os vetores de rede, γ, e se os vetores de rede têm o mesmo comprimento ou não; e (c) determine o tipo de rede cristalina bidimensional (com base na Figura 12.4).

12.20 Dois padrões de empacotamento de duas esferas diferentes são mostrados a seguir. Para cada estrutura (a) faça a ilustração de uma célula unitária bidimensional, (b) determine o ângulo entre os vetores de rede, γ, e se os vetores de rede têm o mesmo comprimento ou não; (c) determine o tipo de rede cristalina bidimensional (com base na Figura 12.4).

12.21 Visualize uma estrutura cúbica primitiva. Agora, imagine que o topo dela é esticado para cima com a sua mão. Todos os ângulos permanecem a 90°. Que tipo de estrutura primitiva você produziu?

12.22 Visualize uma rede cristalina cúbica primitiva. Agora, imagine que o topo da rede é empurrado para baixo. Todos os ângulos permanecem a 90°. Que tipo de rede cristalina primitiva você produziu?

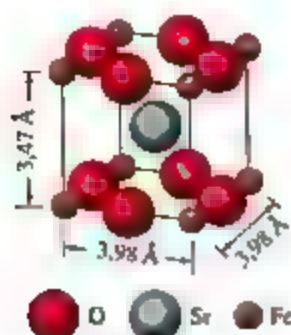
12.23 Qual das redes cristalinas primitivas tridimensionais tem uma célula unitária em que nenhum dos ângulos internos é de 90°? (a) Ortorrômbica, (b) hexagonal, (c) romboédrica, (d) triclínica, (e) romboédrica e triclínica.

12.24 Além da célula unitária cúbica, que outra(s) célula(s) unitária(s) tem/têm arestas de mesmo comprimento? (a) Ortorrômbica, (b) hexagonal, (c) romboédrica, (d) triclínica, (e) romboédrica e triclínica.

12.25 Qual é o número mínimo de átomos que pode existir na célula unitária de um elemento com uma rede cristalina cúbica de corpo centrado? (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5.

12.26 Qual é o número mínimo de átomos que pode existir na célula unitária de um elemento com uma rede cristalina cúbica de face centrada? (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5.

12.27 A célula unitária do arseneto de níquel é mostrada a seguir. (a) Que tipo de rede cristalina esse cristal possui? (b) Qual é a fórmula empírica?

12.28 A célula unitária de um composto formado por estrôncio, ferro e oxigênio é mostrada a seguir. (a) Que tipo de rede cristalina esse cristal possui

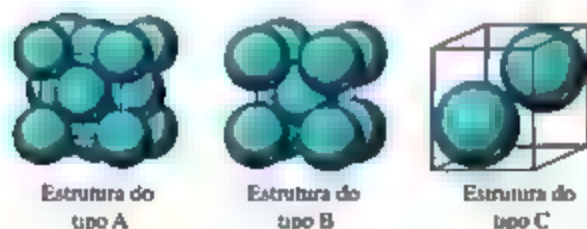
(os três vetores de rede são perpendiculares entre si)? (b) Qual é a fórmula empírica?

SÓLIDOS METÁLICOS (SEÇÃO 12.3)

12.29 As densidades dos elementos K, Ca, Sc e Ti são 0,86, 1,5, 3,2 e 4,5 g/cm^3, respetivamente. Um desses elementos cristaliza-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado; os outros três cristalizam-se em uma estrutura cúbica de face centrada. Qual deles se cristaliza na estrutura cúbica de corpo centrado? Justifique sua resposta.

12.30 Para cada um dos seguintes sólidos, indique qual deles deve ter propriedades metálicas: (a) $TiCl_4$, (b) liga de NiCo, (c) W, (d) Ge, (e) ScN.

12.31 Considere as células unitárias mostradas a seguir para três estruturas diferentes, comumente observadas em elementos metálicos. (a) Que estrutura(s) corresponde(m) ao empacotamento mais denso de átomos? (b) Que estrutura(s) corresponde(m) ao empacotamento menos denso de átomos?

Estrutura do tipo A

Estrutura do tipo B

Estrutura do tipo C

12.32 O sódio metálico (massa atômica 22,99 g/mol) adota uma estrutura cúbica de corpo centrado com uma densidade de 0,97 g/cm^3. (a) Utilize essas informações e o número de Avogadro (N_A = 6,022 × 10^{23}/mol) para estimar o raio atômico do sódio. (b) Se o sódio não reagisse de maneira tão vigorosa, ele poderia flutuar na água. Use a resposta ao item (a) para estimar a densidade do Na se sua estrutura fosse a de um metal com estrutura de empacotamento cúbica. Ele ainda flutuaria na água?

12.33 O irídio cristaliza-se em uma célula unitária cúbica de face centrada cuja aresta mede 3,833 Å. (a) Calcule o raio atômico de um átomo de irídio. (b) Calcule a densidade do irídio metálico.

12.34 O cálcio cristaliza-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado. (a) Quantos átomos de Ca há em cada célula unitária? (b) Quantos vizinhos mais próximos cada átomo de Ca possui? (c) Estime o comprimento da aresta da célula unitária, *a*, com base no raio atômico do cálcio (1,97 Å). (d) Estime a densidade do Ca metálico.

12.35 O alumínio metálico cristaliza-se em uma célula unitária cúbica de face centrada. (a) Quantos átomos de alumínio existem em uma célula unitária? (b) Qual é o número de coordenação de cada átomo de alumínio? (c) Estime o comprimento da aresta da célula unitária, *a*, com base no raio atômico do alumínio (1,43 Å). (d) Calcule a densidade do alumínio metálico.

12.36 Um elemento cristaliza-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado. A aresta da célula unitária mede 2,86 Å, e a densidade do cristal é 7,92 g/cm^3. Calcule a massa atômica do elemento.

12.37 Qual dessas afirmações a respeito de ligas e compostos intermetálicos é *falsa*? (a) O bronze é um exemplo de uma liga. (b) "Liga" é apenas outra palavra para "composto químico de composição fixa, que é feito de dois ou mais metais". (c) Intermetálicos são compostos por dois ou mais metais com uma composição definida e não são considerados ligas. (d) Se você misturar dois metais e, no nível atômico, eles se separarem em duas ou mais fases diferentes de composição, você terá criado uma liga heterogênea. (e) Ligas podem ser produzidas mesmo se os átomos que as constituem forem bastante diferentes em tamanho.

12.38 Determine se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas: (a) Ligas de substituição são soluções sólidas, mas ligas intersticiais são ligas heterogêneas. (b) Ligas de substituição têm átomos de "soluto" que substituem átomos de "solvente" em uma estrutura, mas ligas intersticiais têm átomos de "soluto" presentes entre os átomos de "solvente" em uma estrutura. (c) Os raios atômicos dos átomos presentes em uma liga de substituição são semelhantes uns aos outros, mas, em uma liga intersticial, os átomos intersticiais são menores do que os átomos da estrutura hospedeira.

12.39 Para cada uma das seguintes composições de liga, indique se é uma liga de substituição, uma liga intersticial ou um composto intermetálico: (a) $Fe_{0,97}Si_{0,03}$, (b) $Fe_{0,60}Ni_{0,40}$, (c) $SmCo_5$.

12.40 Para cada uma das seguintes composições de liga, indique se é uma liga de substituição, uma liga intersticial ou um composto intermetálico: (a) $Cu_{0,66}Zn_{0,34}$, (b) Ag_3Sn, (c) $Ti_{0,99}O_{0,01}$.

12.41 Indique se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas:

(a) Ligas de substituição tendem a ser mais dúcteis que as ligas intersticiais.

(b) Ligas intersticiais tendem a se formar entre elementos com raios iônicos similares.

(c) Elementos não metálicos nunca são encontrados em ligas.

12.42 Indique se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas:

(a) Compostos intermetálicos têm uma composição fixa.

(b) O cobre é o componente majoritário no latão e no bronze.

(c) No aço inoxidável, os átomos de cromo ocupam posições intersticiais.

12.43 Qual elemento (ou elementos) se liga ao ouro para que sejam produzidos os seguintes tipos de "ouro colorido", utilizado na indústria de joias? Para cada tipo, indique também que tipo de liga é formada: (a) ouro branco, (b) ouro rosa, (c) ouro verde.

12.44 Analise a composição química do ouro roxo. Essa composição é variável? Por que os joalheiros não usam o ouro roxo para fazer anéis e colares?

LIGAÇÕES METÁLICAS (SEÇÃO 12.4)

12.45 Determine se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas:

(a) Metais apresentam alta condutividade elétrica porque os elétrons presentes no metal são deslocalizados.

(b) Metais apresentam alta condutividade elétrica porque eles são mais densos do que os outros sólidos.

(c) Metais apresentam alta condutividade térmica porque eles se expandem quando aquecidos.

(d) Metais apresentam baixa condutividade térmica porque os elétrons deslocalizados não podem transferir facilmente a energia cinética transmitida ao metal pelo calor.

12.46 Imagine que você tem uma barra de metal colocada metade sob o sol e metade na sombra. Em um dia ensolarado, a parte do metal que está sob o sol fica quente. Tocando a parte da barra de metal que está na sombra, ela estará quente ou fria? Justifique sua resposta em termos de condutividade térmica.

12.47 Os diagramas de orbital molecular para cadeias lineares com dois e quatro átomos de lítio são mostrados na Figura 12.22. Construa um diagrama de orbital molecular para uma cadeia com seis átomos de lítio e use-o para responder às seguintes questões: (a) Quantos orbitais moleculares há no diagrama? (b) Quantos nós há no orbital molecular ocupado de menor energia? (c) Quantos nós há no orbital molecular de maior energia? (d) Quantos nós há no orbital molecular ocupado de maior energia? (e) Quantos nós há no orbital molecular não ocupado de menor energia? (f) Como a banda proibida entre o orbital molecular ocupado de maior energia e o orbital molecular ocupado de menor energia para esse caso se compara ao caso com quatro átomos?

12.48 Repita o Exercício 12.47 para uma cadeia linear com oito átomos de lítio.

12.49 Qual você espera ser o elemento mais dúctil: (a) Ag ou Mo, (b) Zn ou Si? Em cada caso, explique seu raciocínio.

12.50 Qual das seguintes afirmações não decorre do fato de que os metais alcalinos têm ligações metal–metal relativamente fracas?

(a) Os metais alcalinos são menos densos do que os outros metais.

(b) Os metais alcalinos são macios o suficiente para serem cortados com uma faca.

(c) Os metais alcalinos são mais reativos do que os outros metais.

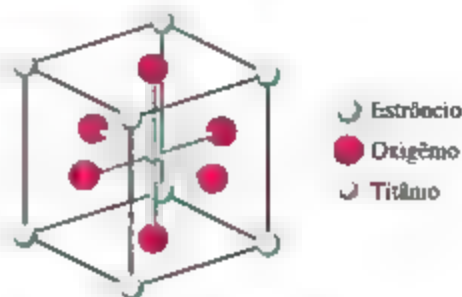
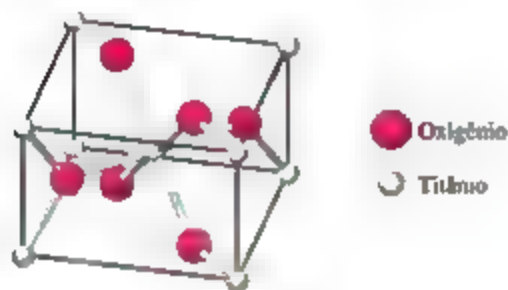
(d) Os metais alcalinos têm pontos de fusão mais elevados do que os outros metais.

(e) Os metais alcalinos têm energias de ionização baixas.

12.51 Explique a seguinte tendência nos pontos de fusão: Y 1.522 °C, Zr 1.852 °C, Nb 2.468 °C, Mo 2.617 °C.

12.52 Para cada um dos seguintes grupos, qual metal você espera que tenha o maior ponto de fusão: (a) ouro, rênio ou césio; (b) rubídio, molibdênio ou índio; (c) rutênio, estrôncio ou cádmio?

SÓLIDOS IÔNICOS E MOLECULARES (SEÇÕES 12.5 E 12.6)

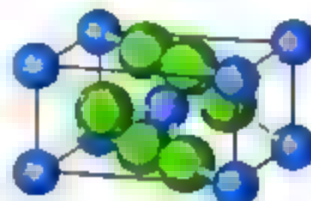
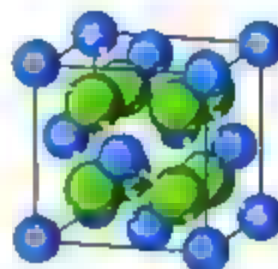
12.53 A tausonita, um mineral composto por Sr, O e Ti, tem a célula unitária cúbica mostrada na ilustração a seguir. (a) Qual é a fórmula empírica desse mineral? (b) Quantos oxigênios são coordenados ao titânio? (c) Para visualizar todo o ambiente de coordenação dos outros íons, devemos considerar as células unitárias vizinhas. Quantos oxigênios são coordenados ao estrôncio?

12.54 O rutilo é um mineral composto de Ti e O. Sua célula unitária, mostrada na ilustração a seguir, contém átomos de Ti em todos os vértices e um átomo de Ti no centro da célula. Quatro átomos de O estão em faces opostas da célula, e dois estão inteiramente dentro da célula. (a) Qual é a fórmula química do mineral? (b) Qual é o número de coordenação de cada átomo?

12.55 O NaF tem estrutura igual ao NaCl. (a) Utilize os raios iônicos do Capítulo 7 para estimar o comprimento da aresta da célula unitária do NaF. (b) Use o tamanho da célula unitária calculado no item (a) para estimar a densidade do NaF.

12.56 A claustalita é um mineral composto de seleneto de chumbo (PbSe). O mineral adota a estrutura de sal de rocha. A densidade do PbSe a 25 °C é 8,27 g/cm^3. Calcule o comprimento de uma aresta da célula unitária do PbSe.

12.57 Uma forma particular de cinábrio (HgS) adota a estrutura da blenda de zinco. O comprimento da aresta da célula unitária é 5,852 Å. (a) Calcule a densidade do HgS nessa forma. (b) O mineral tiemanita (HgSe) também forma uma fase sólida com a estrutura da blenda de zinco. O comprimento da célula unitária nesse mineral é 6,085 Å. O que justifica a célula unitária maior da tiemanita? (c) Qual das duas substâncias tem a maior densidade? Como você explica a diferença de densidades?

12.58 Sob condições normais de temperatura e pressão, o RbI cristaliza-se com uma estrutura igual à do NaCl. (a) Use raios iônicos para prever o comprimento da aresta da célula unitária cúbica. (b) Aplique esse valor para estimar a densidade. (c) A altas pressões, a estrutura se transforma em uma como a do CsCl. (c) Use raios iônicos para prever o comprimento da aresta da célula unitária cúbica para a forma sob alta pressão do RbI. (d) Aplique esse valor para estimar a densidade. Como essa densidade se compara à densidade que você calculou no item (b)?

12.59 O CuI, o CsI e o NaI adotam estruturas diferentes. As três estruturas são diferentes das mostradas na Figura 12.26. (a) Use raios iônicos, Cs^+ (r = 1,81 Å), Na^+ (r = 1,16 Å), Cu^+ (r = 0,74 Å) e I^- (r = 2,06 Å), para prever que composto se cristaliza com determinada estrutura. (b) Qual é o número de coordenação do iodeto em cada uma dessas estruturas?

12.60 As estruturas do rutilo e da fluorita mostradas a seguir (ânions estão na cor verde) são dois dos tipos de estrutura mais comuns de compostos iônicos, em que a razão entre o cátion e o ânion é 1:2. (a) Para o CaF_2 e o ZnF_2, use raios iônicos, Ca^{2+} (r = 1,14 Å), Zn^{2+} (r = 0,88 Å) e F^- (r = 1,19 Å), para prever qual composto tende a cristalizar-se com a estrutura do fluoreto e qual tende a cristalizar-se com a estrutura do rutilo. (b) Quais são os números de coordenação dos cátions e ânions em cada uma dessas estruturas?

12.61 O número de coordenação do íon Mg^{2+} geralmente é seis. Considerando essa suposição verdadeira, determine o número de coordenação do ânion nos seguintes compostos: (a) MgS, (b) MgF_2, (c) MgO.

12.62 O número de coordenação do íon Al^{3+} costuma ficar entre quatro e seis. Use o número de coordenação do ânion para determinar o número de coordenação do Al^{3+} nos seguintes compostos: (a) AlF_3 em que os íons fluoreto têm número de coordenação igual a dois, (b) Al_2O_3 em que os íons de oxigênio têm número de coordenação igual a seis, (c) AlN em que os íons nitreto têm número de coordenação igual a quatro.

12.63 Classifique cada uma das seguintes afirmações como verdadeiras ou falsas.

(a) Apesar de tanto os sólidos moleculares quanto os sólidos de rede covalente terem ligações covalentes, os pontos de fusão dos sólidos mo-

leculares são muito mais baixos, porque suas ligações covalentes são muito mais fracas.

(b) Com outros fatores equivalentes, moléculas altamente simétricas tendem a formar sólidos com pontos de fusão mais elevados do que moléculas de forma assimétrica.

12.64 Classifique cada uma das seguintes afirmações como verdadeiras ou falsas:

(a) Para sólidos moleculares, o ponto de fusão costuma aumentar à medida que a força das ligações covalentes aumenta.

(b) Para sólidos moleculares, o ponto de fusão geralmente aumenta à medida que a intensidade das forças intermoleculares aumenta.

SÓLIDOS DE REDE COVALENTE (SEÇÃO 12.7)

12.65 Tanto os sólidos de rede covalente quanto os sólidos iônicos podem ter pontos de fusão que vão além da temperatura ambiente, e ambos podem ser maus condutores de eletricidade em sua forma pura. No entanto, suas propriedades são bastante diferentes no que diz respeito a outras características.

(a) Que tipo de sólidos está mais propenso a se dissolver na água?

(b) Que tipo de sólido pode se tornar um condutor elétrico via substituição química?

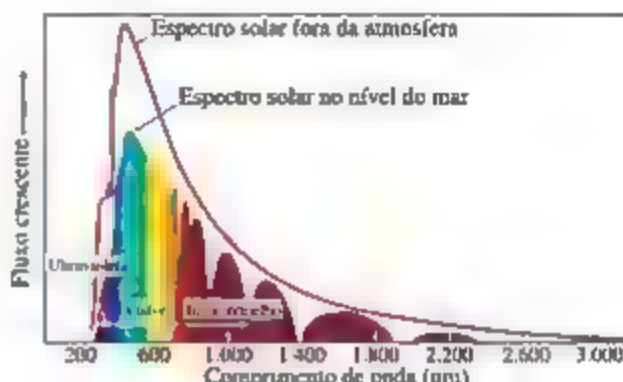
12.66 Qual das seguintes propriedades são típicas de um sólido de rede covalente, de um sólido metálico ou dos dois. (a) ductilidade, (b) dureza, (c) alto ponto de fusão?

12.67 Nos seguintes pares de semicondutores, qual terá a maior banda proibida: (a) CdS ou CdTe, (b) GaN ou InP, (c) GaAs ou InAs?

12.68 Nos seguintes pares de semicondutores, qual terá a maior banda proibida: (a) InP ou InAs, (b) Ge ou AlP, (c) AgI ou CdTe?

12.69 Se você quiser dopar o GaAs para produzir um semicondutor do tipo *n* com um elemento que substitua o Ga, que elemento(s) você escolheria?

12.70 Se você quiser dopar o GaAs para produzir um semicondutor do tipo *p* com um elemento que substitua o As, que elemento (ou elementos) você escolheria?

12.71 O silício tem banda proibida de 1,1 eV à temperatura ambiente. (a) A qual comprimento de onda de luz um fóton com essa energia corresponderia? (b) Trace uma linha vertical nesse comprimento de onda na figura que mostra a emissão de luz do sol como uma função do comprimento de onda. O silício absorveria toda, nenhuma ou uma parte da luz visível que vem do Sol? (c) É possível estimar a parte do espectro solar geral que o silício absorve, considerando a área abaixo da curva. Se você chamar toda a área abaixo da curva de "100%", que percentual aproximado dessa área é absorvido pelo silício?

12.72 O telureto de cádmio é um material importante para as células solares. (a) Qual é a banda proibida do CdTe? (b) A que comprimento de onda de luz um fóton com essa energia corresponde? (c) Trace uma linha vertical com o comprimento de onda mostrado na figura do Exercício 12.71, que ilustra a emissão de luz do sol como uma função do comprimento de onda. (d) Com relação ao silício, o CdTe absorve uma parte maior ou menor do espectro solar?

12.73 O semicondutor GaP tem uma banda proibida de 2,26 eV. Que comprimento de onda de luz seria emitido por um LED produzido a partir do GaP? Qual a sua cor?

12.74 Os primeiros LEDs eram feitos de GaAs, que tem uma banda proibida de 1,43 eV. Que comprimento de onda de luz seria emitido por um LED feito de GaAs? A que região do espectro electromagnético essa luz corresponde: ultravioleta, visível ou infravermelha?

12.75 O GaAs e o GaP formam soluções sólidas com a mesma estrutura cristalina dos seus materiais de partida, com átomos de As e o P distribuídos aleatoriamente ao longo do cristal. O GaP_xAs_{1-x} existe para qualquer valor de *x*. Se considerarmos que a banda proibida varia linearmente com uma composição entre $x = 0$ e $x = 1$, estime a banda proibida do $GaP_{0,5}As_{0,5}$. (Ver os dois exercícios anteriores para as bandas proibidas do GaAs e do GaP.) A qual comprimento de onda de luz esse valor corresponderia?

12.76 Os diodos emissores de luz vermelha são feitos de soluções sólidas de GaAs e GaP, GaP_xAs_{1-x} (ver o Exercício 12.75). Os LEDs vermelhos originais emitem luz com um comprimento de onda de 660 nm. Se considerarmos que a banda proibida varia linearmente com uma composição entre $x = 0$ e $x = 1$, estime a composição (o valor de *x*) utilizado nesses LEDs.

POLÍMEROS (SEÇÃO 12.8)

12.77 (a) O que é um monômero? (b) Qual dessas moléculas pode ser usada como um monômero: benzeno, eteno (também denominado etileno) ou metano?

12.78 A fórmula molecular do *n*-decano é $CH_3(CH_2)_8CH_3$. O decano não é considerado um polímero, enquanto o polietileno é. Qual é a distinção entre eles?

12.79 Determine se cada um desses números é um valor razoável para a massa molecular de um polímero: 100 *uma*, 10.000 *uma*, 100.000 *uma*, 1.000.000 *uma*?

12.80 Indique se a seguinte afirmação é verdadeira ou falsa. Para uma polimerização de adição, não há subprodutos de reação (considerando 100% de rendimento).

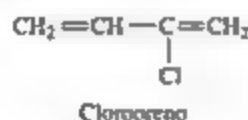
12.81 Um éster representa um composto formado por uma reação de condensação entre um ácido carboxílico e um álcool que elimina uma molécula de água. Leia a discussão sobre os ésteres na Seção 24.4 e, em seguida, dê um exemplo de uma reação que forme um éster. Como esse tipo de reação pode ser estendido para formar um polímero (um poliéster)?

12.82 Escreva a equação química balanceada da formação de um polímero por meio de uma reação de condensação a partir dos monômeros de ácido succínico ($HOOCCH_2CH_2COOH$) e de etilenodiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$).

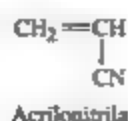
12.83 Represente a estrutura do(s) monômero(s) usado(s) para fazer cada um dos polímeros, mostrados na Tabela 12.5: (a) policloreto de vinila, (b) náilon 6,6, (c) poli(tereftalato de etileno).

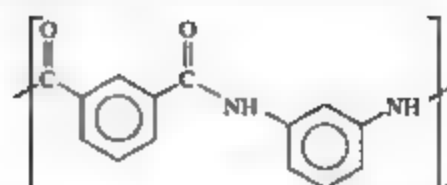
12.84 Escreva a equação química que representa a formação de (a) policloropreno a partir do cloropreno (o policloropreno é usado na pavimentação de estradas, em juntas de expansão, correias transportadoras e revestimentos de fios e cabos).

$$CH_2{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2$$

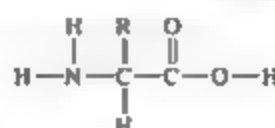
Cloropreno

(b) A poliacrilonitrila a partir da acrilonitrila (a poliacrilonitrila é usada em artigos de decoração, fios de artesanato, roupas e outros itens).

$$CH_2{=}CH{-}CN$$

Acrilonitrila

12.85 O náilon Nomex, um polímero de condensação, tem a seguinte estrutura:

$$\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-C_6H_4-NH- \right]_n$$

Represente as estruturas dos dois monômeros que produzem o Nomex.

12.86 As proteínas são polímeros encontrados na natureza, produzidos por reações de condensação de aminoácidos com a seguinte estrutura geral:

$$H{-}N(H){-}CH(R){-}C(=O){-}O{-}H$$

Nessa estrutura, —R representa —H, —CH_3 ou outro grupo de átomos; existem 20 aminoácidos naturais diferentes, e cada um deles tem um dos 20 grupos de R diferentes. (a) Represente a estrutura geral de uma proteína formada pela polimerização por condensação de aminoácidos genéricos, mostrada a seguir. (b) Quando apenas alguns aminoácidos reagem para formar uma cadeia, o produto é chamado de "peptídio" em vez de proteína; apenas quando houver 50 aminoácidos ou mais na cadeia, a molécula é chamada de proteína. Para três aminoácidos (diferenciáveis pela presença de três grupos diferentes de R, R1, R2 e R3), represente o peptídio que resulta de suas reações de condensação. (c) A ordem em que os grupos R são encontrados em um peptídio ou proteína tem uma grande influência sobre sua atividade biológica. Para distinguir diferentes peptídios e proteínas, químicos chamam o primeiro aminoácido de aquele no "terminal N" e o último, aquele no "terminal C". Com base na representação que você fez no item (b), é possível deduzir o que "terminal N" e "terminal C" significa. Quantos peptídios diferentes podem ser produzidos a partir desses três aminoácidos diferentes?

12.87 (a) Que características moleculares tornam um polímero flexível? (b) Se você fizer uma ligação cruzada em um polímero, ele fica mais ou menos flexível do que era antes?

Que características molares estruturais fazem com que o polietileno de alta densidade seja mais denso que o polietileno de baixa densidade?

12.89 Se você quiser fazer um polímero para uma embalagem plástica, ele deve ter grau de cristalinidade alto ou baixo?

12.90 Indique se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas:

(a) Elastômeros são sólidos de borracha.

(b) Termoendurecíveis não podem ser remodelados.

(c) Polímeros termoplásticos podem ser reciclados.

NANOMATERIAIS (SEÇÃO 12.9)

12.91 Explique por que "bandas" podem não ser a descrição mais exata das ligações em um sólido, quando o sólido tem dimensões em nanoescala.

12.92 O CdS tem banda proibida de 2,4 eV. Se cristais grandes de CdS são iluminados com luz ultravioleta, eles emitem luz igual à energia da banda proibida. (a) Qual é a cor da luz emitida? (b) Pontos quânticos de CdS de tamanho adequado são capazes de emitir luz azul? (c) E luz vermelha?

12.93 Indique se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas.

(a) A banda proibida de um semicondutor diminui à medida que o tamanho da partícula diminui em uma faixa de 1 a 10 nm.

(b) A luz emitida por um semicondutor, sob estímulo externo, fica com maior comprimento de onda à medida que o tamanho de partícula do semicondutor diminui.

12.94 Indique se esta afirmação é verdadeira ou falsa:

Se você quer um semicondutor que emita luz azul, pode-se usar um material com banda proibida correspondente à energia de um fóton azul ou usar um material com banda proibida menor, mas produz uma nanopartícula do mesmo material de tamanho adequado.

12.95 O ouro adota uma estrutura cúbica de face centrada com uma célula unitária de 4,08 Å de aresta (Figura 12.11). Quantos átomos de ouro existem em uma esfera de 20 nm de diâmetro? Lembre-se de que o volume de uma esfera é $4/3\pi r^3$

12.96 O telureto de cádmio, CdTe, adota a estrutura da blenda de zinco com uma célula unitária de 6,49 Å de aresta. Existem quatro átomos de cádmio e quatro átomos de telúrio por célula unitária. Quantos átomos de cada tipo existem em um cristal cúbico com um comprimento de aresta de 5,00 nm?

12.97 Qual das seguintes afirmações descreve corretamente a diferença entre o grafeno e o grafite?

(a) O grafeno é uma molécula, mas o grafite não é. (b) O grafeno é uma folha única de átomos de carbono e o grafite contém muitas folhas maiores de átomos de carbono. (c) O grafeno é isolante, mas o grafite é um metal. (d) O grafite é carbono puro, mas o grafeno não é. (e) Os carbonos são hibridizados sp^2 no grafeno, mas hibridizados sp^3 no grafite.

12.98 Que evidência sustenta a noção de que buckybolas são na verdade moléculas, e não materiais estendidos?

(a) Buckybolas são feitas de carbono.

(b) Buckybolas têm estrutura atômica e massa molecular bem definidas.

(c) Buckybolas têm um ponto de fusão bem definido.

(d) Buckybolas são semicondutores.

(e) Mais de uma das opções anteriores.

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

[12.99] A rede cristalina tetragonal de face centrada não faz parte das 14 redes cristalinas tridimensionais. Mostre que uma célula unitária tetragonal de face centrada pode ser redefinida como uma rede cristalina tetragonal de corpo centrado com uma unidade de célula menor.

12.100 O ferro puro cristaliza-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado, mas quantidades pequenas de impurezas podem estabilizar uma estrutura cúbica de face centrada. Qual dentre as formas do ferro tem a maior densidade?

[12.101] A introdução de átomos de carbono em uma estrutura metálica geralmente resulta em uma substância mais dura e menos dúctil com condutividade elétrica e térmica mais baixas. Explique por que isso acontece.

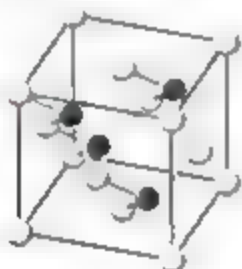
12.102 O Ni_3Al é utilizado em turbinas de motores de aviões por causa de sua resistência e baixa densidade. O níquel metálico tem uma estrutura empacotada com uma célula unitária cúbica de face centrada enquanto o Ni_3Al tem a estrutura cúbica ordenada mostrada na Figura 12.17. O comprimento da aresta da célula unitária cúbica é 3,53 Å para o níquel e 3,56 Å para o Ni_3Al. Use esses dados para calcular e comparar as densidades desses dois materiais.

12.103 Para cada um dos compostos intermetálicos mostrados na Figura 12.17 determine a quantidade de cada tipo de átomo na célula unitária. Faça com que suas respostas correspondam às razões esperadas com base nas fórmulas empíricas: Ni_3Al, Nb_3Sn e $SmCo_5$.

12.104 Que tipo de estrutura — cúbica primitiva, cúbica de corpo centrado ou cúbica de face centrada — tem cada um dos seguintes compostos: (a) CsCl, (b) Au, (c) NaCl, (d) Po, (e) ZnS?

12.105 O estanho é encontrado em duas formas alotrópicas, o estanho cinza, que tem a estrutura do diamante, e o estanho branco, que tem uma estrutura de empacotamento denso. Uma dessas formas alotrópicas é um semicondutor com uma banda proibida pequena, enquanto o outro é um metal. (a) Qual é qual? (b) Qual forma você espera que tenha o maior comprimento de ligação Sn—Sn?

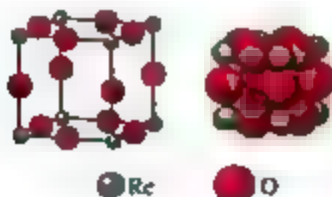
[12.106] A condutividade elétrica do alumínio é aproximadamente 10^9 vezes maior que a do seu vizinho na tabela periódica, o silício. O alumínio tem uma estrutura cúbica de face centrada, e o silício tem a estrutura do diamante. Um colega diz que a densidade é a razão pela qual o alumínio é um metal e o silício, não. Portanto, se o silício fosse colocado sob alta pressão, ele também se comportaria como um metal. Discuta essa ideia com seus colegas, consultando dados do Al e do Si se necessário.

12.107 O carbeto de silício, SiC, tem a estrutura tridimensional mostrada na figura a seguir.

(a) Dê outro composto com a mesma estrutura.

(b) Você acha que a ligação no SiC é predominantemente iônica, metálica ou covalente?

(c) Como as ligações e a estrutura do SiC resultam em sua alta estabilidade térmica (a 2.700 °C) e dureza excepcional?

[12.108] Diferentemente dos metais, os semicondutores aumentam sua condutividade quando aquecidos (até certo ponto). Sugira uma explicação.

12.109 O óxido de rênio cristaliza-se com uma estrutura que tem uma rede cristalina cúbica primitiva, como mostrado a seguir. Na imagem à esquerda, o tamanho dos íons foi reduzido para que toda a célula unitária fosse exibida. (a) Quantos átomos de cada tipo há por célula unitária? (b) Use os raios iônicos do óxido de rênio (0,70 Å) e do oxigênio (1,26 Å) para estimar o comprimento da aresta da célula unitária. (c) Use suas respostas aos itens (a) e (b) para estimar a densidade desse composto.

12.110 O teflon é um polímero formado pela polimerização do $F_2C{=}CF_2$. (a) Represente a estrutura de uma parte desse polímero. (b) Que tipo de reação de polimerização é necessário para produzir o teflon?

12.111 Ligações de hidrogênio entre cadeias de poliamida desempenham um papel importante na determinação das propriedades de um náilon, como o náilon 6,6 (Tabela 12.5). Represente as fórmulas estruturais de duas cadeias adjacentes de náilon 6,6 e mostre onde as ligações de hidrogênio poderiam ocorrer entre eles.

12.112 Explique por que raios X podem ser empregados para medir as distâncias atômicas em cristais, mas a luz visível não pode ser utilizada para esse fim.

12.113 No seu estudo de difração de raios X, William e Lawrence Bragg determinaram que a relação entre o comprimento de onda da radiação (λ), o ângulo em que a radiação é difratada (θ) e a distância entre os planos dos átomos no cristal que causam a difração (d) é dada por $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$. Raios X de um tubo de raios X de cobre que têm comprimento de onda de 1,54 Å são difratados em um ângulo de 14,22 graus pelo silício cristalino. Usando a equação de Bragg, calcule a distância entre os planos de átomos responsáveis pela difração nesse cristal, considerando que $n = 1$ (difração de primeira ordem).

12.114 O germânio tem estrutura igual ao silício, mas o tamanho da célula unitária dos dois é diferente, porque os átomos de Ge e de Si não são do mesmo tamanho. Se você tivesse que repetir o experimento descrito no problema anterior, mas substituísse o cristal de Si por um cristal de Ge, você acha que os raios X seriam difratados em um ângulo θ maior ou menor?

[12.115] (a) A densidade do diamante é 3,5 g/cm³, e do grafite, 2,3 g/cm³. Com base na estrutura do buckminsterfulereno, qual você acha que seria sua densidade em comparação à densidade dessas outras formas de carbono? (b) Estudos de difração de raios X do buckminsterfulereno mostram que ele tem uma estrutura cúbica de face centrada de moléculas de C_{60}. O comprimento de uma aresta da célula unitária é 14,2 Å. Calcule a densidade do buckminsterfulereno.

12.116 Quando você incide luz da energia da banda proibida, ou superior em um semicondutor, e promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, espera-se que a condutividade do semicondutor (a) mantenha-se inalterada, (b) aumente ou (c) diminua?

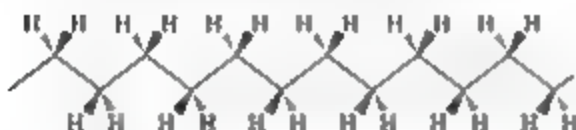
EXERCÍCIOS INTEGRADORES

12.117 A escala de quilates usada para descrever ligas de ouro é baseada em percentuais de massa. **(a)** Se uma liga é formada com 50 mol% de prata e 50 mol% de ouro, qual é o número de quilates da liga? Tome como base a Figura 12.18 para estimar a cor dessa liga. **(b)** Se uma liga é formada com 50 mol% de cobre e 50 mol% de ouro, qual é o número de quilates da liga? Qual é a cor dessa liga?

12.118 O espinélio é um mineral com 37,9% de Al, 17,1% de Mg e 45,0% de S, em massa, e tem densidade de 3,57 g/cm^3. A célula unitária é cúbica com um comprimento de aresta de 8,09 Å. Quantos átomos de cada tipo há na célula unitária?

12.119 **(a)** Quais são os ângulos das ligações C—C—C no diamante? **(b)** Quais são os ângulos dessas mesmas ligações no grafite (em uma folha)? **(c)** Quais orbitais atômicos estão envolvidos no empilhamento de folhas de grafite?

[12.120] Utilizando os valores de entalpia de ligação listados na Tabela 8.4, estime a variação de entalpia molar que ocorre **(a)** na polimerização do etileno, **(b)** na formação do náilon 6,6, e **(c)** na formação do poli(tereftalato de etileno) — PET.

[12.121] Embora o polietileno possa ser torcido e transformado em formas aleatórias, a forma mais estável é linear, com o esqueleto de carbono com a orientação mostrada na figura a seguir:

As linhas cheias da figura indicam ligações de carbono que saem do plano da página; as linhas tracejadas indicam ligações por trás do plano da página.

(a) Qual é a hibridização de orbitais em cada átomo de carbono? Que ângulos há entre as ligações?

(b) Agora, imagine que o polímero é o polipropileno em vez do polietileno. Represente estruturas de polipropileno em que (i) os grupos CH_3 fiquem no mesmo lado do plano do papel (essa forma é chamada de polipropileno isotático), (ii) os grupos CH_3 fiquem em lados alternados no plano (polipropileno sindiotático) ou (iii) os grupos CH_3 sejam distribuídos aleatoriamente em ambos os lados (polipropileno atático). Qual dessas formas tem a maior e a menor cristalinidade e ponto de fusão? Explique em termos de interações intermoleculares e formas moleculares.

(c) Fibras de polipropileno têm sido empregadas no vestuário esportivo. Relata-se que o produto é superior à roupa de algodão ou de poliéster, pois faz com que o suor evapore mais rapidamente do tecido para o ambiente externo. Explique a diferença entre o polipropileno e o poliéster ou o algodão (que tem muitos grupos —OH ao longo da cadeia molecular) em termos de interações intermoleculares com água.

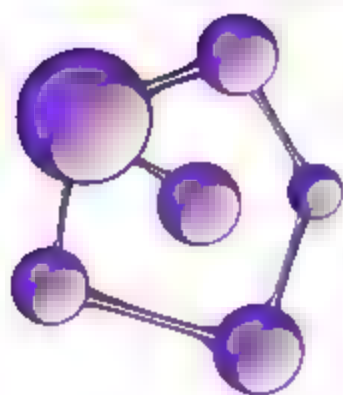
12.122 **(a)** No policloreto de vinila, mostrado na Tabela 12.5, quais ligações têm a menor entalpia média de ligação? **(b)** Quando submetido a alta pressão e aquecido, o policloreto de vinila converte-se em diamante. Durante essa transformação, que ligações estão mais propensas serem rompidas primeiro? **(c)** Empregando os valores de entalpia média de ligação da Tabela 8.4, estime a variação global de entalpia para a conversão de PVC em diamante.

[12.123] O silício tem a estrutura do diamante com uma célula unitária de comprimento da aresta de 5,43 Å e oito átomos por célula unitária. **(a)** Quantos átomos de silício há em 1 cm^3 de material? **(b)** Suponhamos que você realize a dopagem de uma amostra de 1 cm^3 de silício com 1 ppm de fósforo, que vai aumentar a condutividade em um fator de um milhão. Quantos miligramas de fósforo são necessários?

12.124 O KCl tem a mesma estrutura que o NaCl. O comprimento da célula unitária é 6,28 Å. A densidade do KCl é 1,984 g/cm^3, e sua massa fórmula é 74,55 *uma*. Usando essas informações, calcule o número de Avogadro.

12.125 Pesquise o diâmetro de um átomo de silício, em Å. Os *chips* semicondutores mais recentes foram fabricados em linhas tão pequenas quanto 22 nm. A quantos átomos de silício isso corresponde?

ELABORE UM EXPERIMENTO

Polímeros foram feitos comercialmente, pela primeira vez, pela empresa DuPont® no final dos anos 1920. Naquela época, alguns químicos ainda não acreditavam que os polímeros eram moléculas, acreditando que eram aglomerados de moléculas unidas por forças intermoleculares fracas, uma vez que ligações covalentes entre milhões de átomos não "durariam". Elabore um experimento para demonstrar que polímeros realmente são moléculas grandes, e não pequenos aglomerados de moléculas menores unidas por forças intermoleculares fracas.

13

PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES

Nos capítulos 10, 11 e 12, exploramos as propriedades de gases, líquidos e sólidos puros. No entanto, as matérias que encontramos em nosso cotidiano, como refrigerante, ar e vidro, costumam ser misturas. Dessa forma, neste capítulo, vamos analisar as misturas homogêneas.

Como observamos nos capítulos anteriores, misturas homogêneas são chamadas de *soluções*. ∞ (seções 1.2 e 4.1)

Quando pensamos em soluções, geralmente imaginamos líquidos, como os da foto na página ao lado. No entanto, soluções também podem ser sólidas ou gasosas. Por exemplo, a prata esterlina é uma mistura homogênea com cerca de 7% de cobre em prata e, portanto, é uma solução sólida. O ar que respiramos também é uma mistura homogênea de vários gases, que fazem dele uma solução gasosa. Entretanto, como soluções líquidas são as mais comuns, neste capítulo vamos concentrar nossa atenção nelas.

Cada substância em solução é um *componente* da solução. Como vimos no Capítulo 4, o *solvente* costuma ser o componente presente em maior quantidade, e todos os outros são chamados de *solutos*. Neste capítulo, comparamos as propriedades físicas das soluções com as propriedades dos componentes em sua forma pura. Vamos nos concentrar especialmente em soluções aquosas, que contêm água como solvente e um gás, líquido ou sólido como soluto.

13.1 | PROCESSO DE DISSOLUÇÃO

Uma solução é formada quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. A capacidade das substâncias de formar soluções depende de dois fatores: (1) a tendência natural das substâncias de se misturar e se espalhar em volumes maiores, quando não são restringidas de alguma maneira; e (2) os tipos de interação intermolecular envolvidos no processo de solução.

TENDÊNCIA NATURAL PARA A MISTURA

Suponhamos que temos o $O_2(g)$ e o $Ar(g)$ separados por uma barreira, conforme ilustrado na **Figura 13.1**. Se a barreira é removida, os gases são misturados para formar uma solução. As moléculas experimentam poucas interações intermoleculares e comportam-se

O QUE VEREMOS

13.1 | Processo de dissolução Começaremos considerando o que acontece em nível molecular quando uma substância se dissolve em outra, com foco especial no papel das forças intermoleculares. Dois aspectos importantes do processo da solução são a tendência natural das partículas de se misturar e suas variações concomitantes de energia.

13.2 | Soluções saturadas e solubilidade Aprenderemos que, quando uma *solução saturada* entra em contato com um soluto insolúvel, as partículas de solutos solúveis e insolúveis encontram-se em equilíbrio. A quantidade de soluto em uma solução saturada define a solubilidade do soluto, a proporção na qual um determinado soluto se dissolve em determinado solvente.

13.3 | Fatores que afetam a solubilidade Em seguida, consideraremos os principais fatores que afetam a solubilidade. A natureza do soluto e do solvente determina os tipos de força intermolecular entre as partículas de soluto e solvente, influenciando bastante a solubilidade. A temperatura também afeta a solubilidade: a maioria dos sólidos é mais solúvel em água sob altas temperaturas, enquanto os gases são menos solúveis em água sob altas temperaturas. A solubilidade dos gases aumenta à medida que a pressão é maior.

13.4 | Expressando a concentração de uma solução Examinaremos várias maneiras comuns de expressar a concentração, como a *fração molar*, a concentração em quantidade e matéria (*molaridade*) e a *molalidade*.

13.5 | Propriedades coligativas Observaremos que algumas propriedades físicas das soluções dependem apenas da concentração, e não da identidade do soluto. Essas *propriedades coligativas* incluem a extensão em que o soluto diminui a pressão de vapor, aumenta o ponto de ebulição e diminui o ponto de congelamento do solvente. A *pressão osmótica* de uma solução também é uma propriedade coligativa.

13.6 | Coloides Fecharemos o capítulo investigando os *coloides*, misturas que não são soluções verdadeiras e consistem em uma fase semelhante ao soluto (fase dispersa) e ao solvente (meio de dispersão). A fase dispersa consiste em partículas maiores que os tamanhos moleculares típicos.

UM CORANTE SE DISSOLVE NA ÁGUA. Os processos pelos quais as moléculas se misturam com a água e se espalham por ela são importantes para muitos eventos, incluindo a dissolução de fármacos na corrente sanguínea e para o ciclo de nutrientes no oceano.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Que aspecto da teoria cinética dos gases indica que os gases se misturam?

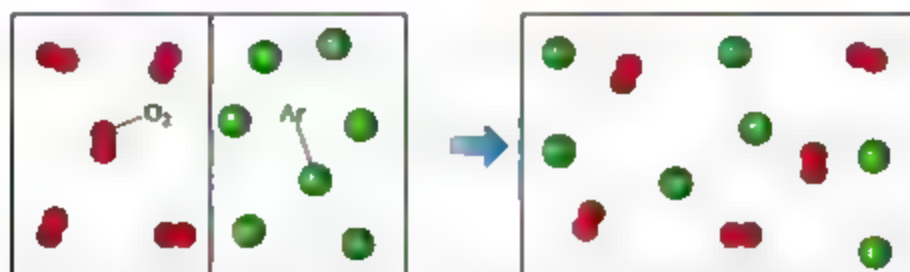



Figura 13.1 Mistura espontânea de dois gases formando uma mistura homogênea (solução).

como partículas de gás ideal. O resultado é que seu movimento molecular faz com que elas se espalhem de modo a ocupar um volume maior, formando uma solução gasosa.

A mistura de gases é um processo *espontâneo*, isso significa que ela ocorre por si só, sem qualquer fornecimento externo de energia ao sistema. Quando as moléculas se misturam e ficam distribuídas de maneira mais aleatória, há aumento de uma quantidade termodinâmica chamada *entropia*. Vamos examinar processos espontâneos e a entropia com mais profundidade no Capítulo 19. Por enquanto, é suficiente reconhecer que essa mistura leva a aumento na entropia do sistema. Além disso, o equilíbrio entre o aumento e a diminuição de entalpia de um sistema é o que determina se o processo é espontâneo. Dessa maneira, a *formação de soluções é favorecida pelo aumento da entropia que acompanha a mistura.*

Quando moléculas de diferentes tipos se reúnem, a mistura ocorre espontaneamente, a menos que as moléculas sejam impedidas por forças intermoleculares suficientemente fortes ou por barreiras físicas. Assim, gases se misturam espontaneamente a menos que sejam impedidos pelos recipientes nos quais estão contidos, uma vez que, nos gases, as forças intermoleculares não são fortes o suficiente para restringir as moléculas. No entanto, quando o solvente ou o soluto é um sólido ou um líquido, as forças intermoleculares tornam-se importantes o suficiente para determinar se uma solução será formada ou não. Por exemplo, embora ligações iônicas unam íons sódio e cloreto no cloreto de sódio sólido (Seção 8.2), o sólido é dissolvido em água por causa da magnitude relativa das forças de atração entre os íons e as moléculas de água. No entanto, o cloreto de sódio não se dissolve na gasolina, pois as forças intermoleculares entre os íons e as moléculas de gasolina são muito fracas.

Reflita

Na foto de abertura do capítulo, que mostra a dispersão do corante na água, a entropia está aumentando ou diminuindo?

EFEITO DAS FORÇAS INTERMOLECULARES NA FORMAÇÃO DA SOLUÇÃO

Qualquer uma das forças intermoleculares, discutidas no Capítulo 11, pode atuar entre partículas de soluto e solvente em uma solução. Essas forças são resumidas na **Figura 13.2**. Por exemplo, as forças de dispersão dominam quando uma substância apolar, a exemplo do C_7H_{16}, é dissolvida em outra, como o C_5H_{12}, e as forças íon–dipolo dominam em soluções de substâncias iônicas em água.

Três tipos de interações intermoleculares estão envolvidos na formação da solução:

1. As interações *soluto–soluto* entre partículas de soluto devem ser superadas para dispersar as partículas de soluto no solvente.
2. As interações *solvente–solvente* entre as partículas de solvente devem ser superadas para acomodar as partículas de soluto no solvente.
3. As interações *solvente–soluto* entre as partículas de soluto e solvente ocorrem à medida que as partículas se misturam.

A proporção na qual uma substância é capaz de se dissolver em outra depende das magnitudes relativas desses três tipos de interações. Soluções são formadas quando a magnitude das interações solvente–soluto são comparáveis ou superiores às magnitudes das interações soluto–soluto e solvente–solvente. Por exemplo, o heptano (C_7H_{16}) e o pentano (C_5H_{12}) se dissolvem um no outro em todas as proporções. Para essa discussão, podemos arbitrariamente chamar o heptano de solvente e o pentano de soluto. Ambas as substâncias são apolares, e as magnitudes das interações solvente–soluto (forças de dispersão atrativas) são comparáveis às das interações soluto–soluto e solvente–solvente. Dessa forma, não existem forças que impeçam a mistura, e a tendência à mistura (aumento da entropia) faz com que a solução seja formada espontaneamente.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que o átomo de oxigênio presente no H_2O aponta em direção ao Na^+ na interação de íon–dipolo?

Figura 13.2 Interações intermoleculares envolvidas em soluções.

O NaCl sólido se dissolve facilmente em água porque as interações de atração solvente–soluto entre as moléculas de H_2O polares e os íons são suficientemente fortes para superar as interações de atração soluto–soluto entre os íons presentes no NaCl(*s*), e as interações de atração solvente–solvente entre as moléculas de H_2O. Quando o NaCl é adicionado à água (**Figura 13.3**), as moléculas de água se orientam na superfície dos cristais de NaCl com a extremidade positiva do dipolo da água em direção aos íons Cl^- e a extremidade negativa em direção aos íons Na^+. Essas atrações íon–dipolo são suficientemente fortes para afastar os íons do sólido que estão na superfície, superando as interações soluto–soluto. Para o sólido se dissolver, algumas interações solvente–solvente também devem ser superadas, abrindo espaço para que os íons se "encaixem" entre todas as moléculas de água.

Uma vez separados do sólido, os íons Na^+ e Cl^- ficam circundados por moléculas de água. Interações como

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

De que maneira a orientação das moléculas de H_2O em torno do Na^+ diferem das em torno do Cl^-?

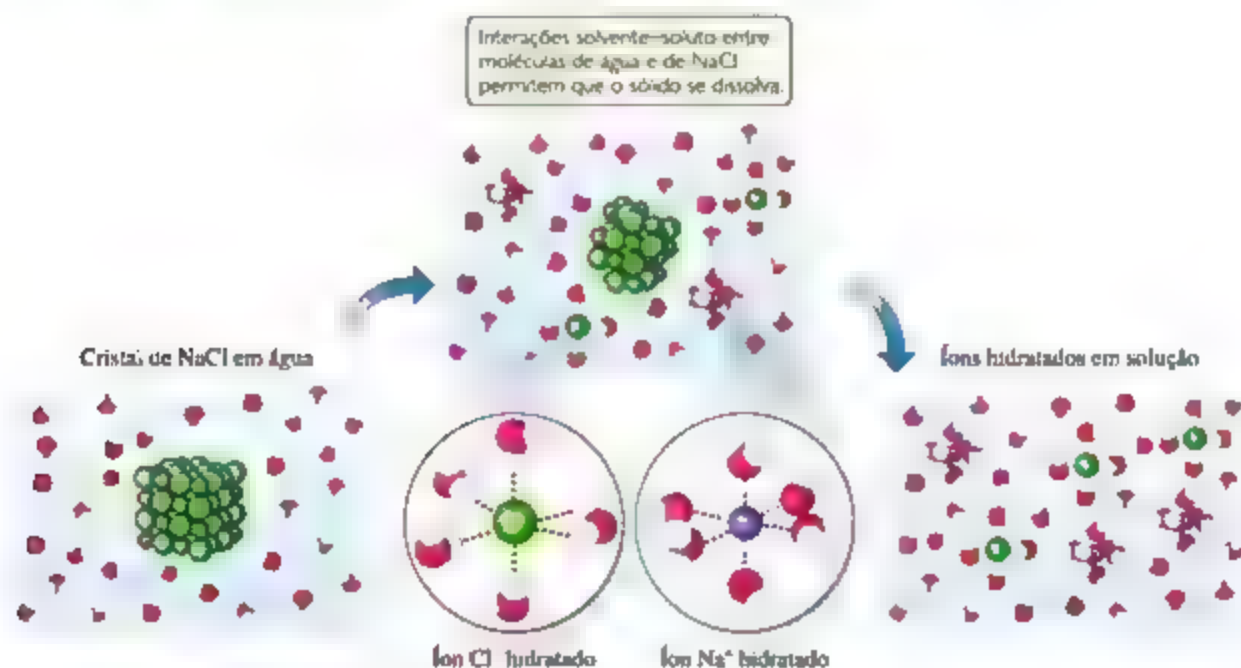



Figura 13.3 Dissolução do sólido iônico NaCl em água.

essas entre as moléculas de soluto e solvente são conhecidas como **solvatação**. Quando o solvente é a água, as interações são conhecidas como **hidratação**.

Reflita

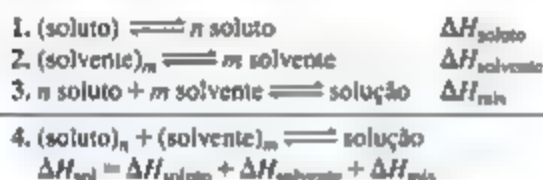
Por que o NaCl não é dissolvido em solventes apolares, a exemplo do hexano, C_6H_{14}?

ENERGÉTICA DA FORMAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO

Processos em solução são geralmente acompanhados por variações de entalpia. Por exemplo, quando o NaCl se dissolve na água, o processo é ligeiramente endotérmico, $\Delta H_{sol} = 3{,}9$ kJ/mol. Podemos usar a lei de Hess para analisar de que modo as interações soluto–soluto, solvente–solvente e soluto–solvente influenciam a entalpia de solução. ∞∞ (Seção 5.6)

Podemos imaginar que o processo de solução tem três componentes, sendo cada um com uma variação de entalpia associada: um aglomerado de n partículas de soluto que devem se separar umas das outras (ΔH_{soluto}), um aglomerado de m partículas de solvente que devem se separar umas das outras ($\Delta H_{solvente}$) e a mistura dessas partículas de soluto e solvente (ΔH_{mis}).

1. $(\text{soluto})_n \rightleftharpoons n\ \text{soluto}$ — ΔH_{soluto}
2. $(\text{solvente})_m \rightleftharpoons m\ \text{solvente}$ — $\Delta H_{solvente}$
3. $n\ \text{soluto} + m\ \text{solvente} \rightleftharpoons \text{solução}$ — ΔH_{mis}

4. $(\text{soluto})_n + (\text{solvente})_m \rightleftharpoons \text{solução}$
$\Delta H_{sol} = \Delta H_{soluto} + \Delta H_{solvente} + \Delta H_{mis}$

Como pode ser visto, a variação global de entalpia, ΔH_{sol}, representa a soma das três etapas:

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{soluto} + \Delta H_{solvente} + \Delta H_{mis} \qquad [13.1]$$

A separação das partículas de soluto sempre exige que energia seja absorvida para que sejam superadas suas interações atrativas. Portanto, o processo é endotérmico ($\Delta H_{soluto} > 0$). Da mesma forma, a separação de moléculas de solvente para acomodar as partículas de soluto exige energia ($\Delta H_{solvente} > 0$). O terceiro componente, que surge a partir das interações de atração entre as partículas de soluto e as partículas de solvente, é sempre exotérmico ($\Delta H_{mis} < 0$).

Os três termos de entalpia da Equação 13.1 podem ser combinados, resultando em uma soma positiva ou negativa, dependendo dos valores reais para o sistema que está sendo considerado (**Figura 13.4**). Assim, a formação de uma solução pode ser exotérmica ou endotérmica. Por exemplo, quando o sulfato de magnésio ($MgSO_4$) é adicionado à água, o processo da solução é exotérmico: $\Delta H_{sol} = -91{,}2$ kJ/mol. Em contraste, a dissolução de nitrato de amônia (NH_4NO_3) é endotérmica: $\Delta H_{sol} = 26{,}4$ kJ/mol. Esses sais são os principais componentes das compressas instantâneas quentes e frias usadas para tratar lesões esportivas (**Figura 13.5**). Essas compressas consistem em uma bolsa de água e o sal sólido isolado da água — $MgSO_4(s)$ para compressas quentes e $NH_4NO_3(s)$ para compressas frias. No momento em que a embalagem é apertada, a vedação que separa o sólido da água é rompida e uma solução é formada, aumentando ou diminuindo a temperatura.

A variação de entalpia em um processo pode indicar extensão em que o processo ocorre. ∞∞ (Seção 5.4) Processos exotérmicos tendem a ocorrer espontaneamente. Por outro lado, se o ΔH_{sol} é muito endotérmico, o soluto

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como a magnitude do ΔH_{mis} se compara à magnitude de $\Delta H_{solvente} + \Delta H_{soluto}$ para os processos de solução exotérmicos?

Processo global exotérmico

Processo global endotérmico

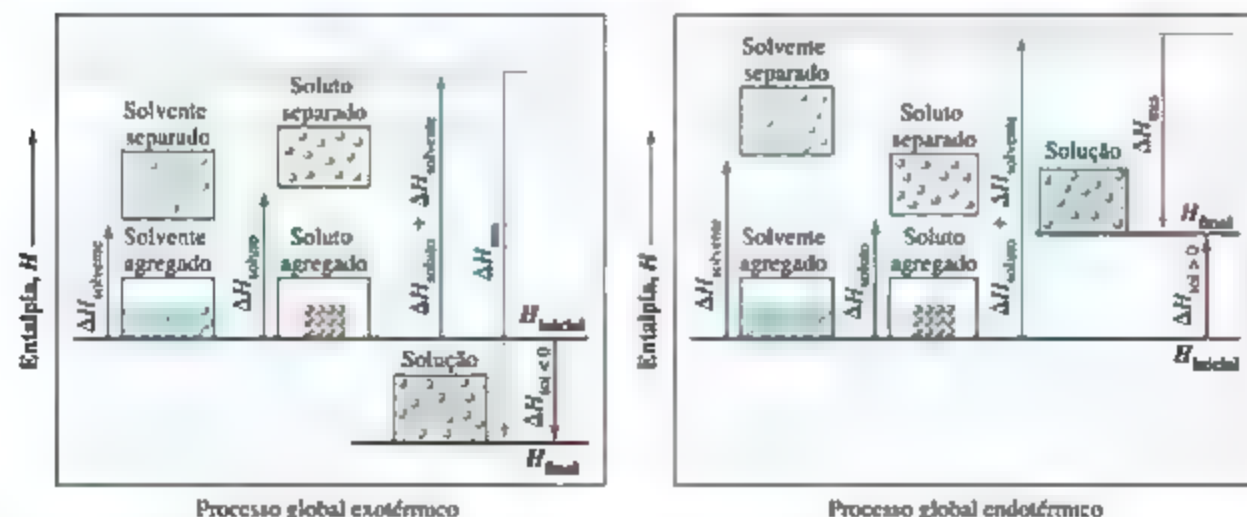



Figura 13.4 Variações de entalpia que acompanham o processo de formação de uma solução.

Figura 13.5 Compressa instantânea quente de sulfato de magnésio.

pode não se dissolver em uma extensão significativa no solvente escolhido. Assim, para que soluções se formem, a interação solvente–soluto deve ser forte o suficiente para fazer com que o ΔH_{mis} seja comparável em magnitude ao somatório $\Delta H_{soluto} + \Delta H_{solvente}$. Esse fato explica por que solutos iônicos não são dissolvidos em solventes apolares. As moléculas de solvente apolares experimentam somente interações atrativas fracas com os íons, e essas interações não compensam as energias necessárias para separar os íons uns dos outros.

Seguindo por um raciocínio semelhante, um soluto líquido polar, a exemplo da água, não é dissolvido em um solvente líquido apolar, como o octano (C_8H_{18}). As moléculas de água experimentam fortes ligações de hidrogênio umas com as outras ∞∞ (Seção 11.2) — forças de atração que devem ser superadas, caso as moléculas de água sejam dispersadas por todo o solvente octano. A energia necessária para separar as moléculas de H_2O não é recuperada na formação das interações atrativas entre as moléculas de H_2O e C_8H_{18}.

Reflita

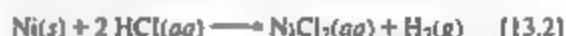
Classifique os seguintes processos como exotérmicos ou endotérmicos:

(a) A quebra de interações solvente–solvente para formar partículas separadas

(b) A formação de interações solvente–soluto a partir de partículas separadas

FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO E REAÇÕES QUÍMICAS

Ao discutir soluções, devemos ter o cuidado de distinguir o processo físico de formação da solução das reações químicas que levam a uma solução. Por exemplo, o níquel metálico se dissolve em contato com uma solução aquosa de ácido clorídrico porque a seguinte reação ocorre:

$$Ni(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow NiCl_2(aq) + H_2(g) \qquad [13.2]$$

Nesse exemplo, um dos solutos resultantes não é o níquel metálico, mas seu sal $NiCl_2$. Se a solução for evaporada até secar, o $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$ é recuperado (**Figura 13.6**). Compostos como $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$, com um número definido de moléculas de água na estrutura cristalina, são conhecidos como *hidratos*. Por outro lado, quando o

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a massa molar do cloreto de níquel hexa-hidratado, $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$?

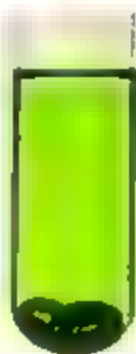
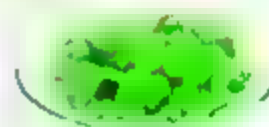
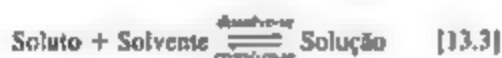



Figura 13.6 **A reação entre o níquel metálico e o ácido clorídrico não é uma simples dissolução.** O produto é $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O(s)$, cloreto de níquel(II) hexa-hidratado, com exatamente 6 moléculas de água de hidratação na estrutura cristalina para cada íon de níquel.

NaCl(*s*) é dissolvido em água, não ocorre nenhuma reação química. Se a solução evapora até secar, o NaCl é recuperado. Neste capítulo, nosso foco são as soluções a partir das quais o soluto pode ser recuperado sem alterações.

13.2 | SOLUÇÕES SATURADAS E SOLUBILIDADE

Quando um soluto sólido começa a se dissolver em um solvente, a concentração de partículas de soluto presentes na solução aumenta, aumentando também as chances de que algumas partículas de soluto colidam com a superfície do sólido e sejam recombinadas. Esse processo, que representa o oposto do processo de solução, é chamado de **cristalização**. Assim, dois processos opostos ocorrem em uma solução em contato com o soluto não dissolvido. Essa situação é representada na seguinte equação química:

$$\text{Soluto} + \text{Solvente} \underset{\text{cristaliza-se}}{\overset{\text{dissolve-se}}{\rightleftharpoons}} \text{Solução} \qquad [13.3]$$

Quando a velocidade com que ocorrem esses dois processos opostos se iguala, um *equilíbrio dinâmico* é estabelecido, e não há aumento adicional na quantidade de soluto em solução. ∞ (Seção 4.1)

Uma solução é **saturada** quando está em equilíbrio com o soluto não dissolvido. Se for adicionado mais soluto à uma solução saturada, ele não se dissolverá. A quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada, em uma dada quantidade de solvente, é conhecida como a **solubilidade** desse soluto. Ou seja, *a solubilidade de determinado soluto em determinado solvente é a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvido em uma dada quantidade de solvente a uma temperatura específica, considerando que há soluto em excesso*. Por exemplo, a solubilidade do NaCl em água a 0 °C é 35,7 g por 100 mL de água. Essa é a quantidade máxima de NaCl que pode ser dissolvida em água para obter uma solução de equilíbrio estável a essa temperatura.

Se dissolvermos menos soluto que a quantidade necessária para formar uma solução saturada, a solução torna-se **insaturada**. Assim, uma solução que contém 10,0 g de NaCl por 100 mL de água a 0 °C é insaturada porque possui capacidade de dissolver mais soluto.

Sob condições adequadas, é possível formar soluções com maior quantidade de soluto que o necessário para formar uma solução saturada. Tais soluções são **supersaturadas**. Por exemplo, quando uma solução saturada de acetato de sódio é formada a uma temperatura elevada e, em seguida, resfriada lentamente, todo o soluto pode permanecer dissolvido, mesmo que a sua solubilidade diminua à medida que a temperatura cai. Por causa de o soluto em uma solução supersaturada estar presente em uma concentração mais elevada do que a concentração de equilíbrio, soluções supersaturadas são instáveis. No entanto, para que a cristalização ocorra, as partículas de soluto devem se ordenar de maneira apropriada para formar cristais. A adição de um pequeno cristal do soluto (cristal semente) fornece um modelo para a cristalização do soluto em excesso, levando a uma solução saturada em contato com o sólido em excesso (**Figura 13.7**).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a evidência de que a solução na fotografia da esquerda está supersaturada?

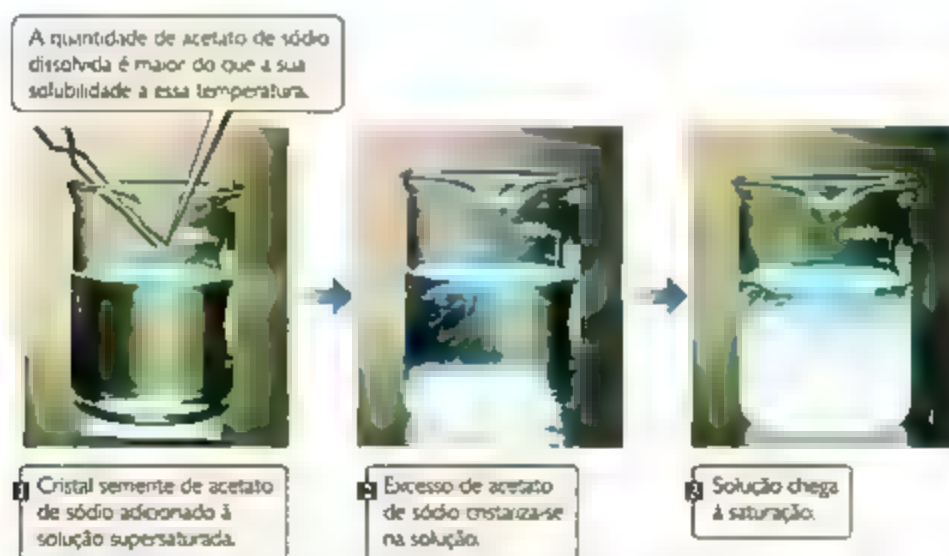



Figura 13.7 Precipitação de uma solução supersaturada de acetato de sódio. A solução da esquerda foi formada mediante a dissolução de cerca de 170 g de sal em 100 mL de água a 100 °C e, em seguida, o resfriamento lento para 20 °C. Como a solubilidade do acetato de sódio na água a 20 °C é de 46 g por 100 mL de água, a solução está supersaturada. A adição de um cristal de acetato de sódio faz com que o soluto em excesso seja cristalizado na solução.

Reflita

O que acontece se um soluto é adicionado a uma solução saturada?

13.3 | FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE

A extensão em que uma substância se dissolve em outra depende da natureza das duas substâncias. (Seção 13.1) Ela também depende da temperatura e, no caso dos gases, da pressão.

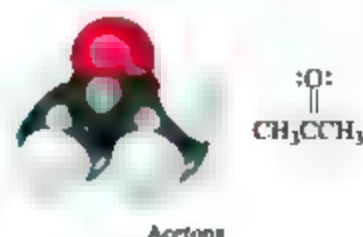
INTERAÇÕES SOLUTO–SOLVENTE

A tendência natural das substâncias de se misturar e as diferentes interações entre partículas de soluto e solvente estão envolvidas na determinação das solubilidades. No entanto, muitas vezes, podemos ter uma noção das variações de solubilidade se nos concentrarmos na interação entre o soluto e o solvente. Os dados da **Tabela 13.1** mostram que a solubilidade dos vários gases na água cresce com o aumento da massa molecular. As forças de atração entre as moléculas do gás e solvente são principalmente forças de dispersão, que crescem com o aumento do tamanho e da massa molecular. (Seção 13.1) (Seção 11.2) Assim, os dados indicam que a solubilidade dos gases na água aumenta à medida que a atração entre o soluto (gás) e o solvente (água) aumenta. Em geral, quando outros fatores são comparáveis, *quanto mais forte for a atração entre as moléculas de soluto e solvente, maior será a solubilidade do soluto nesse solvente.*

Por conta das atrações dipolo–dipolo serem favoráveis entre as moléculas de solvente e as moléculas do soluto, *líquidos polares tendem a se dissolver em solventes polares*. A água é polar e capaz de formar ligações de hidrogênio (Seção 11.2). Assim, moléculas polares, especialmente aquelas que podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água, tendem a ser solúveis nesse solvente. Por exemplo, a acetona, uma molécula polar com a fórmula estrutural mostrada a seguir, mistura-se em todas as proporções com a água. A acetona tem uma ligação C=O fortemente polar, e pares de elétrons não ligantes no átomo de O, que pode formar ligações de hidrogênio com a água.

Acetona

Tabela 13.1 Solubilidade de gases na água a 20 °C, com 1 atm de pressão do gás.

Gás	Massa molar (g/mol)	Solubilidade (M)
N_2	28,0	$0,69 \times 10^{-3}$
O_2	32,0	$1,38 \times 10^{-3}$
Ar	39,9	$1,50 \times 10^{-3}$
Kr	83,8	$2,79 \times 10^{-3}$

Líquidos que se misturam em todas as proporções, a exemplo da acetona e da água, são **miscíveis**, enquanto aqueles que não se dissolvem em outro são **imiscíveis**. A gasolina, uma mistura de hidrocarbonetos, é imiscível com a água. Os hidrocarbonetos são substâncias apolares por causa de vários fatores: as ligações C–C são apolares, as ligações C–H são quase apolares, e as moléculas são simétricas o suficiente para anular boa parte dos dipolos das ligações C–H, que são fracos. A atração entre as moléculas de água polares e as moléculas de hidrocarboneto apolares não é suficientemente forte para permitir a formação de uma solução. *Líquidos apolares tendem a ser insolúveis em líquidos polares*, conforme ilustrado na **Figura 13.8** para o hexano (C_6H_{14}) e a água.

Muitos compostos orgânicos têm grupos polares ligados a uma estrutura apolar de átomos de carbono e hidrogênio. Por exemplo, a série de compostos orgânicos, indicada na **Tabela 13.2** contém o grupo polar OH. Compostos orgânicos com essa característica molecular são chamados de álcoois. A ligação O–H é capaz de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, moléculas de etanol (CH_3CH_2OH) podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água, assim como umas com as outras (**Figura 13.9**). Como resultado, as interações soluto–soluto, solvente–solvente e soluto–solvente não são muito diferentes em uma mistura de CH_3CH_2OH e H_2O. Nenhuma grande mudança ocorre nos ambientes das

Figura 13.8 O hexano é imiscível com a água. Ele é a camada que fica em cima, porque é menos denso que a água.

Tabela 13.2 **Solubilidade de alguns álcoois em água e em hexano.***

Álcool	Solubilidade na H_2O	Solubilidade no C_6H_{14}
CH_3OH (metanol)	∞	0,12
CH_3CH_2OH (etanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$ (propanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (butanol)	0,11	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (pentanol)	0,030	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (hexanol)	0,0058	∞

*Expressa em mol de álcool/100 g de solvente a 20 °C. O símbolo de infinito (∞) indica que o álcool é completamente miscível com o solvente.

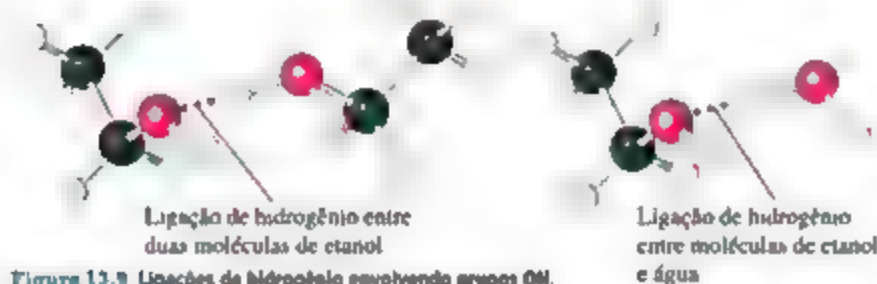



Figura 13.9 **Ligações de hidrogênio envolvendo grupos OH.**

moléculas quando eles são misturados. Portanto, o aumento da entropia, quando os componentes se misturam, desempenha um papel significativo na formação da solução, e o etanol é miscível com a água.

Observe na Tabela 13.2 que o número de átomos de carbono em um álcool afeta a sua solubilidade em água. À medida que esse número aumenta, o grupo OH polar torna-se uma parte ainda menor da molécula, de modo que ela possa a se comportar mais como um hidrocarboneto. A solubilidade do álcool na água diminui de maneira correspondente. Por outro lado, a solubilidade de álcoois em um solvente apolar, como o hexano (C_6H_{14}), aumenta à medida que a cadeia de hidrocarboneto apolar se alonga.

Uma forma de aumentar a solubilidade de uma substância na água é aumentar o número de grupos polares presentes na substância. Por exemplo, aumentar o número de grupos OH em um soluto aumenta a magnitude da ligação de hidrogênio entre aquele soluto e a água, aumentando, consequentemente, a sua solubilidade. A glicose ($C_6H_{12}O_6$, **Figura 13.10**) tem cinco grupos OH em uma estrutura de seis carbonos, fazendo com que a molécula seja muito solúvel em água: 830 g dissolvem-se em 1,00 L de água a 17,5 °C. O ciclo-hexano (C_6H_{12}), que, por sua vez, tem estrutura semelhante à da glicose, mas com todos os grupos OH substituídos por H, é essencialmente insolúvel em água (apenas 55 mg de ciclo-hexano podem se dissolver em 1,00 L de água a 25 °C).

Durante anos de estudo, a análise das diferentes combinações solvente–soluto levou a uma generalização importante: *as substâncias com forças de atração intermoleculares semelhantes tendem a ser solúveis umas nas outras.* Essa generalização é, muitas vezes, indicada simplesmente

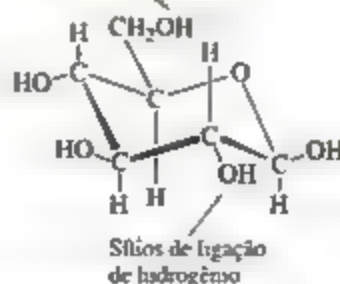



Figura 13.10 **Correlação da estrutura molecular com solubilidade.**

A QUÍMICA E A VIDA — VITAMINAS SOLÚVEIS EM GORDURA E SOLÚVEIS EM ÁGUA

As vitaminas têm estruturas químicas únicas que afetam suas solubilidades em diferentes partes do corpo humano. Por exemplo, as vitaminas C e B são solúveis em água, enquanto as vitaminas A, D, E e K são solúveis em solventes apolares e no tecido adiposo (que é apolar). Por causa dessa solubilidade na água, as vitaminas B e C não são armazenadas em nenhuma quantidade considerável no corpo, de modo que os alimentos que contêm essas vitaminas devem ser incluídos na dieta diária. As vitaminas solúveis em gordura, por sua vez, são armazenadas em quantidades suficientes para prevenir doenças causadas pela deficiência de vitamina, mesmo depois que uma pessoa tenha consumido uma dieta deficiente em vitaminas durante um longo período.

É possível explicar em termos de suas estruturas por que algumas vitaminas são solúveis em água enquanto outras não são. Observe na **Figura 13.11** que a vitamina A (retinol) é um álcool com uma cadeia carbônica muito longa. Uma vez que o grupo OH é uma parte tão pequena da molécula, ela se assemelha aos álcoois de cadeia longa listados na Tabela 13.2. Essa vitamina é praticamente apolar. Em contraste, a molécula de vitamina C é menor e tem vários grupos OH que podem formar ligações de hidrogênio com a água, semelhantemente à glicose.

Exercícios relacionados: 13.7, 13.48

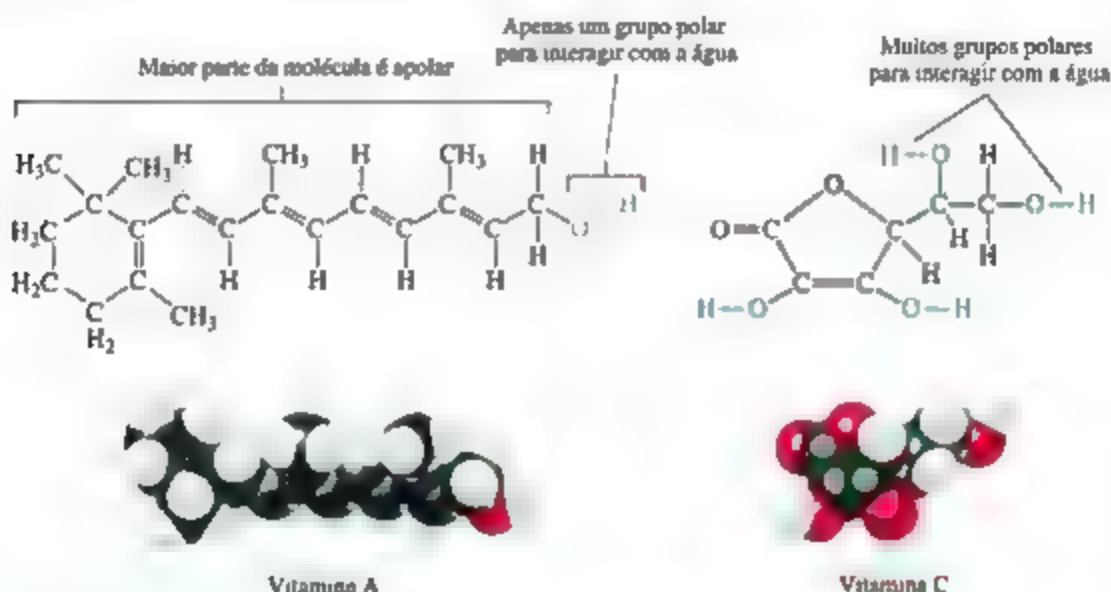



Figura 13.11 **Estruturas moleculares das vitaminas A e C.**

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.1

Como prever padrões de solubilidade

Determine se cada uma das seguintes substâncias é mais suscetível a se dissolver no solvente tetracloreto de carbono apolar (CCl_4) ou na água: C_7H_{16}, Na_2SO_4, HCl e I_2.

SOLUÇÃO

Analise Temos dois solventes, um apolar (CCl_4) e outro polar (H_2O), e devemos determinar qual será o melhor para cada soluto listado.

Planeje Ao examinar as fórmulas dos solutos, podemos prever se eles são iônicos ou moleculares. Também é possível saber se os moleculares são polares ou apolares. Em seguida, podemos aplicar a ideia de que o solvente apolar seria melhor para os solutos apolares, enquanto o solvente polar seria melhor para os solutos iônicos e polares.

Resolva O C_7H_{16} é um hidrocarboneto; por isso, é apolar e molecular. O Na_2SO_4, composto que contém um metal e não metais, é iônico. O HCl, uma molécula diatômica com dois não metais com eletronegatividades diferentes, é polar. O I_2, uma molécula diatômica com átomos de mesma eletronegatividade, é apolar. Portanto, teríamos previsto que o C_7H_{16} e o I_2 (solutos apolares) seriam mais solúveis no CCl_4 apolar que na H_2O polar, enquanto a água seria o melhor solvente para o Na_2SO_4 e o HCl (solutos iônicos e covalentes polares).

Para praticar: exercício 1

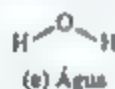
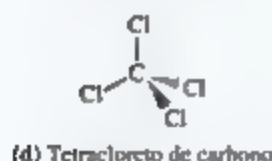
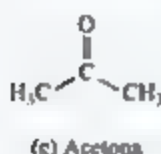
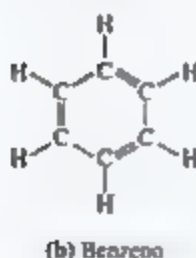
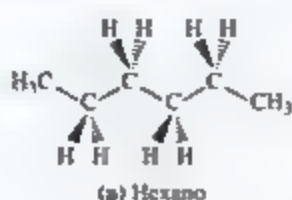
Qual dos seguintes solventes dissolveria melhor a cera, uma mistura complexa de compostos que são, em sua *maior parte*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$?

(a) Hexano

(b) Benzeno

(c) Acetona

(d) Tetracloreto de carbono

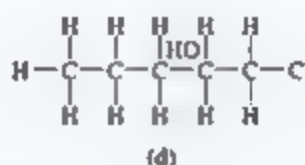
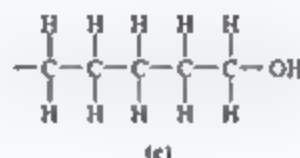
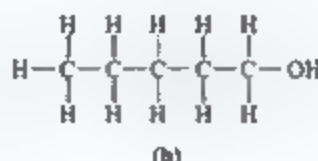
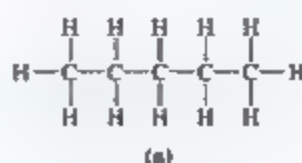
(e) Água

Para praticar: exercício 2

Disponha as seguintes substâncias em ordem crescente de solubilidade na água:

(a)

(b)

(c)

(d)

como "semelhante dissolve semelhante". Substâncias apolares são mais propensas a ser solúveis em solventes apolares; solutos iônicos e polares são mais propensos a ser solúveis em solventes polares. Sólidos de rede, como o diamante e o quartzo, não são solúveis em solventes polares ou apolares, em razão da forte ligação no interior do sólido.

Reflita

Suponha que os hidrogênios dos grupos OH presentes na glicose (Figura 13.10) fossem substituídos por grupos metila, CH_3. Você acha que a solubilidade em água da molécula resultante seria maior, menor ou aproximadamente igual à da glicose?

EFEITOS DA PRESSÃO

A solubilidade de sólidos e líquidos não é afetada de modo considerável pela pressão, enquanto *a solubilidade de um gás em qualquer solvente aumenta à medida que a pressão parcial do gás que se encontra logo acima do solvente aumenta*. Podemos entender o efeito da pressão sobre a solubilidade do gás considerando a **Figura 13.12**, que mostra o dióxido de carbono gasoso distribuído entre as fases gasosa e de solução. Quando o equilíbrio é estabelecido, a velocidade com que as moléculas do gás entram na solução é igual à velocidade com que as moléculas de soluto escapam da solução e entram na fase gasosa. O número igual de setas para cima e para baixo no recipiente da esquerda da Figura 13.12 representa esses processos opostos.

Agora, suponha que exercemos maior pressão sobre o pistão e comprimimos o gás logo acima da solução, como é mostrado no recipiente do meio da Figura 13.12. Se reduzirmos o volume do gás para metade do seu valor inicial, a pressão do gás aumenta em cerca de duas vezes o seu valor inicial. Como resultado desse aumento de pressão, a velocidade com que as moléculas de gás atingem a superfície do líquido e entram na fase de solução

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se a duplicarmos a pressão parcial de um gás logo acima de uma solução, que variação será observada na concentração do gás na solução após o equilíbrio ser restabelecido?

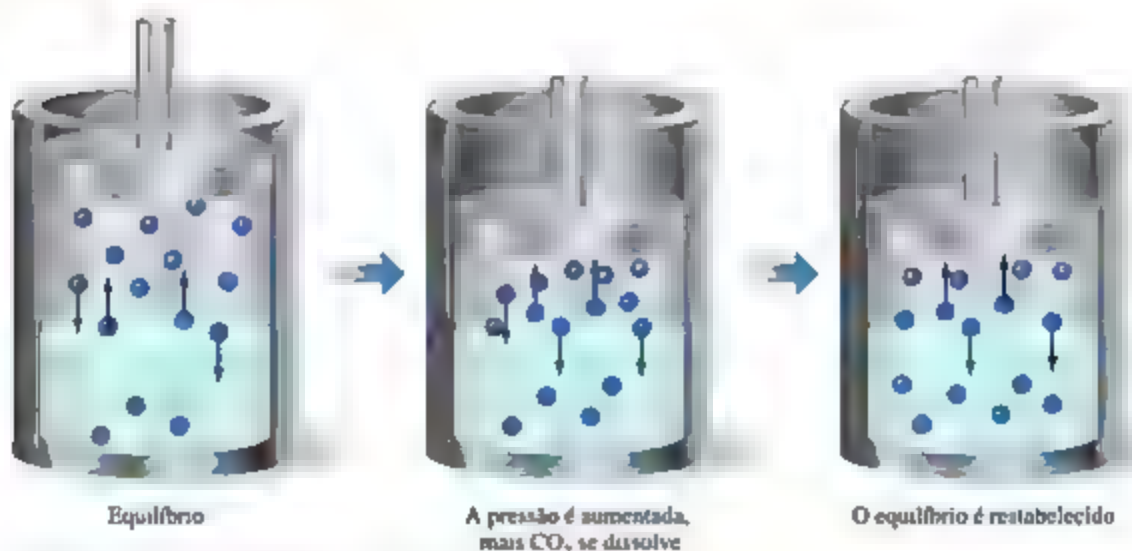



Figura 13.12 Efeito da pressão na solubilidade do gás.

aumenta. Assim, a solubilidade do gás na solução aumenta até que o equilíbrio seja estabelecido outra vez. Isso significa que a solubilidade aumenta até que a velocidade com que as moléculas de gás entram na solução seja igual à velocidade com que elas escapam da solução. Assim, *a solubilidade de um gás em um solvente líquido aumenta proporcionalmente à pressão parcial do gás que está logo acima da solução* (**Figura 13.13**).

A relação entre a pressão e a solubilidade do gás é expressa pela **lei de Henry**:

$$S_g = kP_g \qquad [13.4]$$

Aqui, S_g é a solubilidade do gás no solvente (geralmente expressa em concentração em quantidade de matéria), P_g é a pressão parcial do gás que está acima da solução e k é uma constante de proporcionalidade, conhecida como *constante da lei de Henry*. O valor dessa constante depende do soluto, do solvente e da temperatura. Como exemplo, a solubilidade do gás N_2 na água a 25 °C e 0,78 atm de pressão é $4{,}75 \times 10^{-4}$ M. Portanto, a constante da lei de Henry para o N_2 em água a 25 °C é $(4{,}75 \times 10^{-4}$ mol/L)/0,78 atm = $6{,}1 \times 10^{-4}$ mol/L-atm. Duplicando a pressão parcial do N_2, a lei de Henry prevê que a solubilidade na água a 25 °C também duplique para $9{,}50 \times 10^{-4}$ M.

Engarrafadores utilizam o efeito da pressão sobre a solubilidade na produção de bebidas gaseificadas, que são engarrafadas sob pressão de dióxido de carbono superior a 1 atm. Quando as garrafas são abertas, a pressão parcial de CO_2 acima da solução diminui. Assim, a solubilidade do CO_2 diminui, e o $CO_2(g)$ escapa da solução na forma de bolhas (**Figura 13.14**).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

De que maneira a inclinação das linhas varia de acordo com a massa molecular do gás? Explique essa tendência.

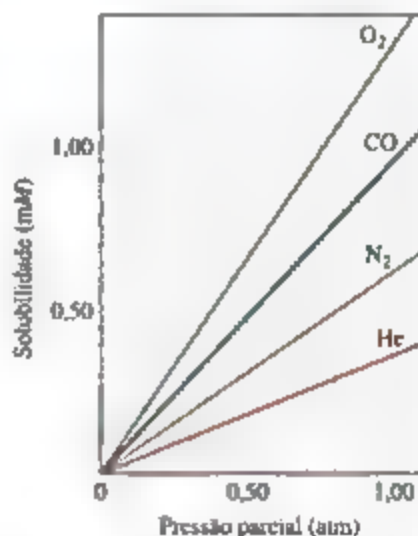



Figura 13.13 A solubilidade de um gás na água é diretamente proporcional à pressão parcial do gás. As solubilidades estão em milimols de gás por litro de solução.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.2

Cálculo da lei de Henry

Calcule a concentração de CO_2 em um refrigerante que é engarrafado com uma pressão parcial de CO_2 de 4,0 atm sobre o líquido a 25 °C. A constante da lei de Henry para o CO_2 em água a essa temperatura é $3{,}4 \times 10^{-2}$ mol/L-atm.

SOLUÇÃO

Analise Com base na pressão parcial de CO_2, P_{CO_2}, e na constante da lei de Henry, k, devemos calcular a concentração de CO_2 na solução.

Planeje A partir das informações fornecidas, podemos usar a lei de Henry, a Equação 13.4, para calcular a solubilidade, S_{CO_2}.

Resolva $S_{CO_2} = kP_{CO_2} = (3{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol/L-atm})(4{,}0 \text{ atm}) = 0{,}14 \text{ mol/L} = 0{,}14 \, M$

Confira As unidades estão corretas para a solubilidade, e a resposta tem dois algarismos significativos, de acordo tanto com a pressão parcial de CO_2 quanto com o valor da constante de Henry.

Para praticar: exercício 1

Ao duplicar a pressão parcial de um gás que está acima de um líquido à temperatura constante, qual dessas afirmações é verdadeira?

(a) A constante da lei de Henry é duplicada.
(b) A constante da lei de Henry é reduzida pela metade.
(c) Há metade das moléculas de gás no líquido.
(d) Há o dobro das moléculas de gás no líquido.
(e) Não há mudança no número de moléculas de gás no líquido.

Para praticar: exercício 2

Calcule a concentração de CO_2 em um refrigerante depois que a tampa é aberta e a solução equilibrada a 25 °C sob pressão parcial de CO_2 de $3{,}0 \times 10^{-4}$ atm.

Figura 13.14 A solubilidade do gás diminui à medida que a pressão deste diminui. Bolhas de CO_2 saem da solução quando a garrafa de uma bebida gaseificada é aberta, porque a pressão parcial do CO_2 acima da solução é reduzida.

EFEITOS DA TEMPERATURA

A solubilidade da maior parte dos solutos sólidos em água aumenta à medida que a temperatura da solução aumenta, conforme a **Figura 13.15**. Porém, há exceções à essa regra, como no caso do $Ce_2(SO_4)_3$, cuja curva de solubilidade inclina-se para baixo com o aumento da temperatura.

Em contraste com solutos sólidos, *a solubilidade de gases na água diminui com o aumento da temperatura* (**Figura 13.16**). Se um copo de água fria da torneira é aquecido, é possível ver bolhas no interior do vidro porque um pouco do ar dissolvido sai da solução.

Da mesma forma, as bebidas gaseificadas são aquecidas, a solubilidade do CO_2 diminui e o $CO_2(g)$ escapa da solução.

Reflita

Por que as bolhas se formam na parede interna de um recipiente de cozimento quando água é aquecida no fogão, mesmo que a temperatura da água fique bem abaixo do seu ponto de ebulição?

13.4 | EXPRESSANDO A CONCENTRAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO

A concentração de uma solução pode ser expressa de modo qualitativo ou quantitativo. Os termos *diluído* e *concentrado* são usados para descrever uma solução qualitativamente. Diz-se que uma solução com concentração relativamente pequena de soluto é diluída, e que uma

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como a solubilidade do KCl a 80 °C pode ser comparada à do NaCl à mesma temperatura?

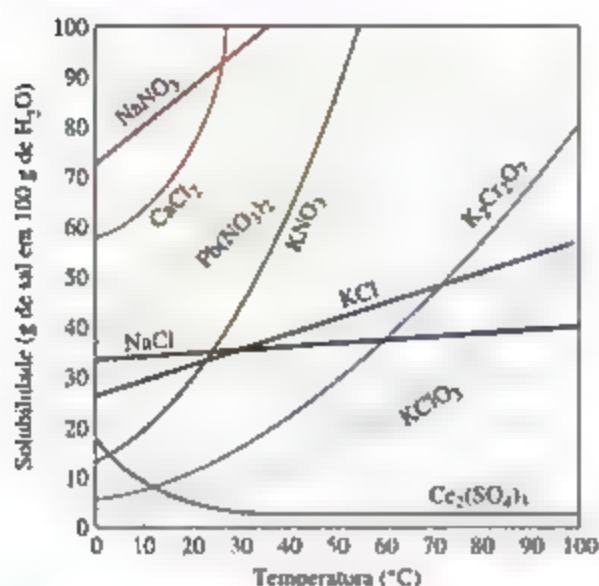



Figura 13.15 Solubilidade de alguns compostos iônicos em água como uma função da temperatura.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Onde você acha que o N_2 entraria neste gráfico?

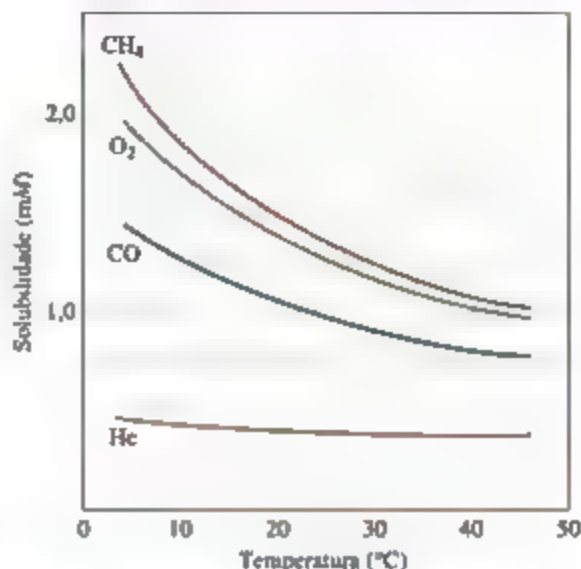
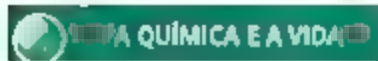



Figura 13.16 Solubilidade de quatro gases na água como uma função da temperatura. As solubilidades estão em milimols por litro de solução, para uma pressão total de 1 atm constante na fase gasosa.

A QUÍMICA E A VIDA — GASES SANGUÍNEOS E MERGULHO EM PROFUNDIDADE

Assim como a solubilidade do gás aumenta com o aumento da pressão, os mergulhadores que respiram ar comprimido (Figura 13.17) devem estar preocupados com a solubilidade dos gases no sangue. Embora os gases não sejam muito solúveis ao nível do mar, suas solubilidades podem ser consideráveis em maiores profundidades, onde suas pressões parciais são maiores. Desse modo, os mergulhadores devem subir lentamente para evitar que os gases dissolvidos sejam liberados rapidamente da solução e formem bolhas no sangue e em outros fluidos corporais. Essas bolhas afetam impulsos nervosos e causam a doença descompressiva, que é uma condição dolorosa e potencialmente fatal. O nitrogênio é o principal problema, pois é o gás mais abundante no ar e somente pode ser removido do corpo por meio do sistema respiratório. O oxigênio, por outro lado, é consumido pelo metabolismo.

Mergulhadores de águas profundas às vezes substituem o nitrogênio pelo hélio no ar que respiram, uma vez que o hélio tem uma solubilidade muito mais baixa em fluidos biológicos do que o N_2. Por exemplo, os mergulhadores que estão a uma profundidade de 100 pés experimentam uma pressão de cerca de 4 atm. A essa pressão, uma mistura de 95% de hélio e 5% de oxigênio dá uma pressão parcial de oxigênio de aproximadamente 0,2 atm, que é a pressão parcial de oxigênio no ar normal a 1 atm.

Se a pressão parcial de oxigênio torna-se muito grande, a necessidade de respirar é reduzida, o CO_2 não é removido do corpo e ocorre o envenenamento por CO_2. Em concentrações excessivas, o dióxido de carbono atua como uma neurotoxina no corpo, interferindo na condução e na transmissão nervosa.

Exercícios relacionados: 13.59, 13.60, 13.107

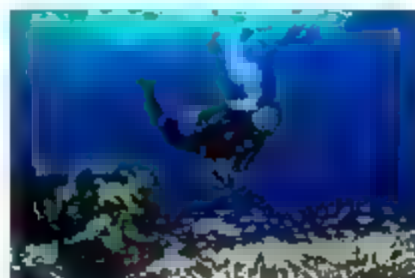



Figura 13.17 A solubilidade do gás aumenta com o aumento da pressão. Os mergulhadores que utilizam gases comprimidos devem se preocupar com a solubilidade dos gases no sangue.

solução com uma grande concentração de soluto é concentrada. Os químicos expressam a concentração quantitativamente de várias maneiras, e examinaremos várias delas a seguir.

PERCENTUAL EM MASSA, PPM E PPB

Uma das expressões quantitativas de concentração mais simples é o percentual em massa de um componente em uma solução, dada por:

$$\text{\% em massa do componente} = \frac{\text{massa do componente em solução}}{\text{massa total da solução}} \times 100 \quad [13.5]$$

Uma solução de ácido clorídrico com 36% de HCl em massa contém 36 g de HCl para cada 100 g de solução.

Frequentemente, expressamos a concentração de soluções muito diluídas em **partes por milhão (ppm)** ou **partes por bilhão (ppb)**. Essas quantidades são semelhantes ao percentual em massa, mas usam 10^6 (um milhão) ou 10^9 (um bilhão), respectivamente, em vez de 100, como um multiplicador para a razão entre a massa de soluto e a massa de solução. Dessa forma, partes por milhão são definidas como:

$$\text{ppm de componente} = \frac{\text{massa do componente em solução}}{\text{massa total de solução}} \times 10^6 \quad [13.6]$$

Uma solução cuja concentração do soluto é de 1 ppm contém 1 g de soluto para cada milhão (10^6) de gramas de solução ou, de maneira equivalente, 1 mg de soluto por quilograma de solução. Uma vez que a densidade da água é 1 g/mL, 1 kg de uma solução aquosa diluída tem um volume muito próximo de 1 L. Assim, 1 ppm também corresponde a 1 mg de soluto por litro de solução aquosa.

As concentrações máximas aceitáveis de substâncias tóxicas ou cancerígenas no ambiente são, muitas vezes, expressas em ppm ou ppb. Por exemplo, nos Estados Unidos, a concentração máxima admissível de arsênio na água potável é 0,010 ppm; isto é, 0,010 mg de arsênio por litro de água. Essa concentração corresponde a 10 ppb.

Reflita

Uma solução de SO_2 em água contém 0,00023 g de SO_2 por litro de solução. Qual é a concentração de SO_2 em ppm? E em ppb?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.3

Cálculo de concentrações relacionadas à massa

(a) Uma solução é produzida mediante a dissolução de 13,5 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 0,100 kg de água. Qual é o percentual de massa de soluto nessa solução?

(b) Verificou-se que uma amostra de 2,5 g de águas subterrâneas contém 5,4 μg de Zn^{2+}. Qual é a concentração de Zn^{2+} em partes por milhão?

SOLUÇÃO

(a) Analise Com base no número de gramas de soluto (13,5 g) e no número de gramas de solvente (0,100 kg = 100 g), devemos calcular o percentual de massa do soluto.

Planeje Podemos calcular o percentual de massa utilizando a Equação 13.5. A massa da solução representa a soma da massa de soluto (glicose) e a massa de solvente (água).

Resolva

$$\text{\% em massa de glicose} = \frac{\text{massa de glicose}}{\text{massa de solução}} \times 100$$

$$= \frac{13{,}5\ \text{g}}{13{,}5\ \text{g} + 100\ \text{g}} \times 100 = 11{,}9\%$$

Comentário O percentual em massa de água nessa solução é (100 − 11,9)% = 88,1%.

(b) Analise Nesse caso, temos o número de microgramas de soluto. Como 1 μg é 1×10^{-6} g, 5,4 μg = $5{,}4 \times 10^{-6}$ g.

Planeje Calculamos as partes por milhão com base na Equação 13.6.

Resolva

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa de solução}} \times 10^6$$

$$= \frac{5{,}4 \times 10^{-6}\ \text{g}}{2{,}5\ \text{g}} \times 10^6 = 2{,}2\ \text{ppm}$$

Para praticar: exercício 1

Calcule o percentual em massa de NaCl em uma solução que contém 1,50 g de NaCl em 50,0 g de água e indique a alternativa correta: (a) 0,0291%, (b) 0,0300%, (c) 0,0513%, (d) 2,91%, (e) 3,00%.

Para praticar: exercício 2

Uma solução de alvejante comercial contém 3,62% de massa de hipoclorito de sódio, NaOCl. Qual é a massa de NaOCl em uma garrafa que contém 2,50 kg de solução de alvejante?

FRAÇÃO MOLAR, CONCENTRAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA E MOLALIDADE

Geralmente, expressões de concentração são baseadas na quantidade de matéria, em mols de um ou mais componentes da solução. Agora, vamos retomar a Seção 10.6, na qual aprendemos que a *fração molar* de um componente de uma solução é determinada do seguinte modo:

$$\text{Fração molar do componente} = \frac{\text{quantidade de matéria de um dado componente}}{\text{quantidade de matéria total de todos os componentes}} \quad [13.7]$$

O símbolo X costuma ser usado para a fração molar, com um subscrito para indicar o componente de interesse. Por exemplo, a fração molar de HCl em uma solução de ácido clorídrico é representada como X_{HCl}. Assim, se uma solução contém 1,00 mol de HCl (36,5 g) e 8,00 mol de água (144 g), a fração molar de HCl é X_{HCl} = (1,00 mol)/(1,00 + 8,00 mol) = 0,111.

Frações molares não têm unidades porque as unidades no numerador e no denominador se cancelam. A soma das frações molares de todos os componentes de uma solução deve ser igual a 1. Assim, na solução aquosa de HCl, X_{H_2O} = 1,000 − 0,111 = 0,889. Frações molares são muito úteis ao lidar com gases, como vimos na Seção 10.6, mas têm uso limitado quando se trata de soluções líquidas.

Lembre-se do que foi visto na Seção 4.5: a *concentração em quantidade de matéria* (M) de um soluto em uma solução é definida como:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{litros de solução}} \quad [13.8]$$

Por exemplo, ao dissolver 0,500 mol de Na_2CO_3 em água suficiente para formar 0,250 L de uma solução, a concentração em quantidade de matéria do Na_2CO_3 na solução é (0,500 mol)/(0,250 L) = 2,00 M. Perceba que essa unidade de concentração é especialmente útil para relacionar o volume de uma solução à quantidade de soluto contida naquele volume, como vimos na discussão sobre ligações. (Seção 4.6)

A **molalidade** de uma solução, denotada m, é uma unidade de concentração que também se baseia em mols de soluto. A molalidade é igual à quantidade de matéria em mols de soluto por quilograma de solvente:

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{quilogramas de solvente}} \quad [13.9]$$

Assim, se você formar uma solução mediante a mistura de 0,200 mol de NaOH (8,00 g) e 0,500 kg de água (500 g), a concentração da solução é (0,200 mol)/(0,500 kg) = 0,400 m (ou seja, 0,400 molal) em NaOH.

As definições de concentração em quantidade de matéria e molalidade são semelhantes o suficiente para que possam ser facilmente confundidas. A concentração em quantidade de matéria depende do *volume da solução*, enquanto a molalidade depende da *massa do solvente*. Quando a água é o solvente, a molalidade e a concentração em quantidade de matéria de soluções diluídas são numericamente iguais, porque 1 kg de solvente é quase o mesmo que 1 kg de solução e 1 kg da solução tem um volume de cerca de 1 L.

A molalidade de determinada solução não varia com a temperatura, porque as massas não diferem com a temperatura. Em contrapartida, a concentração em quantidade de matéria da solução se altera de acordo com a temperatura, uma vez que o volume da solução expande ou contrai com a temperatura. Assim, a molalidade é muitas vezes a unidade de concentração escolhida quando uma solução vai ser utilizada em diferentes temperaturas.

Reflita

Se uma solução aquosa for muito diluída, sua molalidade será quase igual ou menor que a sua concentração em quantidade de matéria?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.4

Cálculo de molalidade

Uma solução é produzida mediante a dissolução de 4,35 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 25,0 mL de água a 25 °C. Calcule a molalidade da glicose na solução. Lembre-se de que a água tem densidade de 1,00 g/mL.

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a concentração da solução em unidades de molalidade. Para fazer isso, precisamos determinar a quantidade de matéria, em mols de soluto (glicose) e o número de quilogramas de solvente (água).

Planeje Com base na massa molar da $C_6H_{12}O_6$ podemos converter gramas de glicose em mols de glicose. Utilizamos a densidade da água para converter mililitros de água em quilogramas de água. A molalidade é igual à quantidade de matéria em mols do soluto (glicose) dividida pelo número de quilogramas de solvente (água).

Resolva Utilize a massa molar da glicose, 180,2 g/mol, para converter gramas em mols:

$$\text{Mol de } C_6H_{12}O_6 = (4{,}35 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}2 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right) = 0{,}0241 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6$$

Como a água tem densidade de 1,00 g/mL, a massa do solvente é:

$$(25{,}0 \text{ mL})(1{,}00 \text{ g/mL}) = 25{,}0 \text{ g} = 0{,}0250 \text{ kg}$$

Finalmente, aplicamos a Equação 13.9 para obter a molalidade:

$$\text{Molalidade de } C_6H_{12}O_6 = \frac{0{,}0241 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{0{,}0250 \text{ kg } H_2O} = 0{,}964\ m$$

Para praticar: exercício 1

Imagine que você separou uma solução e adicionou mais solvente a ela, de modo que a massa inicial de solvente fosse duplicada. Você adiciona mais soluto a essa nova solução, fazendo com que a massa inicial de soluto seja duplicada. O que acontece com a molalidade da solução final comparada à molalidade inicial?

(a) É duplicada.
(b) É reduzida pela metade.
(c) Permanece igual.
(d) Aumenta ou diminui, dependendo da massa molar do soluto.
(e) Não há como saber sem que a massa molar do soluto seja conhecida.

Para praticar: exercício 2

Qual é a molalidade de uma solução produzida mediante a dissolução de 36,5 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 425 g de tolueno (C_7H_8)?

CONVERSÃO DE UNIDADES DE CONCENTRAÇÃO

Se você seguir as técnicas de análise dimensional que aprendeu no Capítulo 1, poderá converter unidades de concentração, como mostra o *Exercício resolvido 13.5*. Para converter molalidade em concentração em quantidade de matéria, será necessário saber a densidade da solução, assim como no *Exercício resolvido 13.6*.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.5

Cálculo da fração molar e da molalidade

Uma solução aquosa de ácido clorídrico contém 36% de HCl em massa. **(a)** Calcule a fração molar de HCl na solução. **(b)** Calcule a concentração em quantidade de matéria de HCl na solução.

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a concentração do soluto, HCl, em duas unidades de concentração relacionadas, com base apenas no percentual em massa do soluto na solução.

Planeje Ao converter unidades de concentração com base na massa ou em mols de soluto e solvente (percentual em massa, fração molar e molalidade), é útil considerar uma certa massa total de solução. Vamos supor que há exatamente 100 g de solução. Uma vez que na solução há 36% de HCl, ela contém 36 g de HCl e (100 − 36) g = 64 g de H_2O.

Devemos converter gramas de soluto (HCl) em mols para calcular a fração molar ou a molalidade. Também é necessário converter gramas de solvente (H_2O) em mols para calcular as frações molares, e em quilogramas para calcular a molalidade.

Resolva (a) Para calcular a fração molar do HCl, convertemos as massas de HCl e H_2O em mols. Em seguida, aplicamos a Equação 13.7:

$$\text{Mols de HCl} = (36 \text{ g de HCl})\left(\frac{1 \text{ mol de HCl}}{36{,}5 \text{ g de HCl}}\right) = 0{,}99 \text{ mol de HCl}$$

$$\text{Mols de } H_2O = (64 \text{ g de } H_2O)\left(\frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18 \text{ g de } H_2O}\right) = 3{,}6 \text{ mols de } H_2O$$

$$X_{HCl} = \frac{\text{mols HCl}}{\text{mols de } H_2O + \text{mols de HCl}} = \frac{0{,}99}{3{,}6 + 0{,}99} = \frac{0{,}99}{4{,}6} = 0{,}22$$

(b) Para calcular a molalidade do HCl na solução, usamos a Equação 13.9. Calculamos a quantidade de matéria, em mols de HCl no item (a), e a massa de solvente é de 64 g = 0,064 kg.

$$\text{Molalidade do HCl} = \frac{0{,}99 \text{ mol de HCl}}{0{,}064 \text{ kg de } H_2O} = 15\ m$$

Observe que não é possível calcular facilmente a concentração em quantidade de matéria da solução, porque não sabemos o volume de 100 g de solução.

Para praticar: exercício 1

A solubilidade do gás oxigênio na água a 40 °C é 1,0 mmol por litro de solução. Qual é essa concentração em unidades de fração molar?
(a) $1{,}00 \times 10^{-6}$, (b) $1{,}80 \times 10^{-5}$, (c) $1{,}00 \times 10^{-2}$, (d) $1{,}80 \times 10^{-2}$, (e) $5{,}55 \times 10^{-2}$

Para praticar: exercício 2

Uma solução comercial de alvejante contém 3,62% de massa de NaOCl em água. Calcule (a) a fração molar e (b) a molalidade de NaOCl na solução.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.6

Cálculo da concentração em quantidade de matéria com base na densidade da solução

Uma solução com densidade de 0,876 g/mL contém 5,0 g de tolueno (C_7H_8) e 225 g de benzeno. Calcule a concentração em quantidade de matéria da solução.

SOLUÇÃO

Analise Nosso objetivo é calcular a concentração em quantidade de matéria de uma solução a partir das massas de soluto (5,0 g) e solvente (225 g), e da densidade da solução (0,876 g/mL).

Planeje A concentração em quantidade de matéria de uma solução é a quantidade de matéria em mols do soluto dividida pelo número de litros de solução (Equação 13.8). A quantidade de matéria em mols do soluto (C_7H_8) é calculada com base no número de gramas de soluto e sua massa molar. O volume da solução é obtido com base na massa da solução (massa da solução = massa de soluto + massa de solvente = 5,0 g + 225 g = 230 g) e na sua densidade.

Resolva A quantidade de matéria, em mols de soluto é:

$$\text{Mols de } C_7H_8 = (5{,}0 \text{ g de } C_7H_8)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_7H_8}{92 \text{ g de } C_7H_8}\right) = 0{,}054 \text{ mol}$$

A densidade da solução é usada para converter a massa da solução em seu volume:

$$\text{Mililitros da solução} = (230 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ mL}}{0{,}876 \text{ g}}\right) = 263 \text{ mL}$$

A concentração em quantidade de matéria é igual a mols de soluto por litro de solução.

$$\begin{matrix}\text{Concentração em} \\ \text{quantidade de matéria}\end{matrix} = \left(\frac{\text{mols de } C_7H_8}{\text{litro de solução}}\right) = \left(\frac{0{,}054 \text{ mol de } C_7H_8}{263 \text{ mL de solução}}\right)\left(\frac{1\,000 \text{ mL de solução}}{1 \text{ L de solução}}\right) = 0{,}21\ M$$

Confira A magnitude da resposta é razoável. Arredondando os mols em 0,05 e os litros em 0,25, obtemos uma concentração em quantidade de matéria de (0,05 mol)/(0,25 L) = 0,2 *M*.
As unidades da resposta (mol/L) estão corretas, e a resposta, 0,21, tem dois algarismos significativos, que correspondem ao número de algarismos significativos na massa do soluto (dois).

Comentário Como a massa do solvente (0,225 kg) e o volume da solução (0,263) são semelhantes em magnitude, a concentração em quantidade de matéria e a molalidade também são similares em magnitude: (0,054 mol C_7H_8)/(0,225 kg de solvente) = 0,24 *m*.

Para praticar: exercício 1

O xarope de bordo (*maple syrup*) tem densidade de 1,325 g/mL, e 100,00 g dele contêm 67 mg de cálcio na forma de íons Ca^{2+}. Qual é a concentração em quantidade de matéria do cálcio no xarope de bordo? (a) 0,017 M, (b) 0,022 M, (c) 0,89 M, (d) 12,6 M, (e) 45,4 M.

Para praticar: exercício 2

Uma solução contém massas iguais de glicerol ($C_3H_8O_3$) e a água tem densidade de 1,10 g/mL. Calcule (a) a molalidade do glicerol, (b) a fração molar do glicerol, e (c) a concentração em quantidade de matéria do glicerol na solução.

13.5 | PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Algumas propriedades físicas das soluções diferem em aspectos importantes daquelas do solvente puro. Por exemplo, a água pura congela a 0 °C, mas as soluções aquosas congelam em temperaturas mais baixas. Aplicamos esse comportamento quando colocamos anticongelantes à base de etilenoglicol no radiador do carro para reduzir o ponto de congelamento da solução. O soluto adicionado também aumenta o ponto de ebulição da solução acima da água pura, o que torna possível que o motor funcione a uma temperatura mais elevada.

A redução do ponto de congelamento e o aumento do ponto de ebulição são propriedades físicas das soluções que dependem da *quantidade* (concentração), mas não do *tipo* ou da *identidade* das partículas de soluto. Tais propriedades são chamadas de **propriedades coligativas**. (*Coligativa* significa "que depende do conjunto", ou seja, propriedades coligativas dependem do efeito conjunto do número de partículas de soluto.)

Além da redução do ponto de congelamento e do aumento do ponto de ebulição, a redução da pressão de vapor e a redução da pressão osmótica também são propriedades coligativas. Ao examinarmos cada uma, observe como a concentração do soluto afeta quantitativamente a propriedade.

REDUÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR

Um líquido em um recipiente fechado estabelece equilíbrio com o seu vapor. ∞ (Seção 11.5) A *pressão de vapor* representa a pressão exercida pelo vapor quando ele está em equilíbrio com o líquido (isto é, quando a velocidade de vaporização se iguala à velocidade de condensação). Uma substância que não tem uma pressão de vapor mensurável é considerada *não volátil*, enquanto aquela que apresenta pressão de vapor é *volátil*.

Uma solução que consiste em um solvente líquido *volátil* e um soluto *não volátil* é formada espontaneamente em razão do aumento da entropia que acompanha a mistura. Efetivamente, as moléculas de solvente são estabilizadas em seu estado líquido por esse processo e, portanto, têm uma tendência menor de escapar para o estado de vapor. Sendo assim, quando um soluto não volátil está presente, a pressão de vapor do solvente é inferior à pressão de vapor do solvente puro, conforme a **Figura 13.18**.

Idealmente, a pressão de vapor de um solvente *volátil* acima de uma solução que contém um soluto *não volátil* é proporcional à concentração do solvente na solução. Essa relação é expressa quantitativamente pela **lei de Raoult**, a qual determina que a pressão parcial exercida pelo vapor de solvente acima da solução, $P_{solução}$, é igual ao produto da fração molar do solvente, $X_{solvente}$, multiplicado pela pressão de vapor do solvente puro, $P°_{solvente}$:

$$P_{solução} = X_{solvente} P°_{solvente} \qquad [13.10]$$

Por exemplo, a pressão do vapor da água pura a 20 °C é $P°_{H_2O}$ = 17,5 torr. Imagine manter a temperatura constante enquanto a glicose ($C_6H_{12}O_6$) é adicionada à água,

Figura 13.18 Redução da pressão de vapor. A presença de partículas de soluto não volátil em um solvente líquido resulta na redução da pressão do vapor acima do líquido.

de modo que as frações molares na solução resultante sejam $X_{H_2O} = 0,800$ e $X_{C_6H_{12}O_6} = 0,200$. De acordo com a Equação 13.10, a pressão de vapor da água acima da solução é 80,0% da pressão de vapor da água pura:

$$P_{\text{solução}} = (0,800)(17,5\ \text{torr}) = 14,0\ \text{torr}$$

A presença do soluto *não volátil* reduz a pressão de vapor do solvente *volátil* em 17,5 torr − 14,0 torr = 3,5 torr.

A redução da pressão de vapor, ΔP, é diretamente proporcional à fração molar do soluto, X_{soluto}:

$$\Delta P = X_{\text{soluto}} P^{\circ}_{\text{solvente}} \qquad [13.11]$$

Assim, para o exemplo da solução de glicose na água, temos:

$$P = X_{C_6H_{12}O_6} P^{\circ}_{H_2O} = (0,200)(17,5\ \text{torr}) = 3,50\ \text{torr}$$

A redução da pressão de vapor causada pela adição de um soluto *não volátil* depende da concentração total de partículas de soluto, independentemente de se tratar de moléculas ou íons. Lembre-se de que a redução da pressão de vapor é uma propriedade coligativa, portanto, seu valor para qualquer solução depende da concentração de partículas de soluto, e não do seu tipo ou identidade.

Reflita

A adição de 1 mol de NaCl para 1 kg de água reduz a pressão de vapor de água mais do que a adição de 1 mol de $C_6H_{12}O_6$. Explique.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.7

Cálculo de pressão de vapor de uma solução

A glicerina ($C_3H_8O_3$) é um não eletrólito não volátil com densidade de 1,26 g/mL a 25 °C. Calcule a pressão de vapor a 25 °C de uma solução produzida mediante a adição de 50,0 mL de glicerina a 500,0 mL de água. A pressão de vapor de água pura a 25 °C é 23,8 torr (Apêndice B), e sua densidade, 1,00 g/mL.

SOLUÇÃO

Analise O objetivo é calcular a pressão de vapor de uma solução, sabendo o volume do soluto e do solvente e a densidade do soluto.

Planeje Podemos usar a lei de Raoult (Equação 13.10) para calcular a pressão de vapor de uma solução. A fração molar do solvente na solução, X_{solvente}, é a razão entre a quantidade de matéria em mols do solvente (H_2O) e a quantidade de matéria total da solução (mols de $C_3H_8O_3$ + mols de H_2O).

Resolva Para calcular a fração molar de água na solução, devemos determinar a quantidade de matéria, em mols de $C_3H_8O_3$ e H_2O:

$$\text{Mols de } C_3H_8O_3 = (50,0\ \text{mL de } C_3H_8O_3)\left(\frac{1,26\ \text{g de } C_3H_8O_3}{1\ \text{mL de } C_3H_8O_3}\right)\left(\frac{1\ \text{mol de } C_3H_8O_3}{92,1\ \text{g de } C_3H_8O_3}\right) = 0,684\ \text{mol}$$

$$\text{Mols de } H_2O = (500,0\ \text{mL de } H_2O)\left(\frac{1,00\ \text{g de } H_2O}{1\ \text{mL de } H_2O}\right)\left(\frac{1\ \text{mol de } H_2O}{18,0\ \text{g de } H_2O}\right) = 27,8\ \text{mol}$$

Agora, usamos a lei de Raoult para calcular a pressão de vapor de água para a solução:

$$X_{H_2O} = \frac{\text{mol de } H_2O}{\text{mol de } H_2O + \text{mol de } C_3H_8O_3} = \frac{27,8}{27,8 + 0,684} = 0,976$$

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} P^{\circ}_{H_2O} = (0,976)(23,8\ \text{torr}) = 23,2\ \text{torr}$$

Confira A pressão de vapor da solução foi reduzida para 23,8 torr − 23,2 torr = 0,6 torr em relação à da água pura. A redução da pressão de vapor pode ser calculada diretamente a partir da Equação 13.11 e da fração molar do soluto, $C_3H_8O_3$: $\Delta P = X_{C_3H_8O_3} P^{\circ}_{H_2O} = (0,024)(23,8\ \text{torr}) = 0,57$ torr. Observe que aplicar a Equação 13.11 resulta em mais um algarismo significativo que o número obtido ao subtrair a pressão de vapor da solução da pressão de vapor do solvente puro.

Para praticar: exercício 1

A pressão de vapor do benzeno, C_6H_6, é 100,0 torr a 26,1 °C. Considerando que a lei de Raoult é obedecida, quantos mols de soluto não volátil devem ser adicionados a 100,0 mL de benzeno para reduzir sua pressão de vapor em 10,0% a 26,1 °C? Considere a densidade do benzeno como sendo 0,8765 g/cm³. (a) 0,011237, (b) 0,11237, (c) 0,1248, (d) 0,1282, (e) 8,765.

Para praticar: exercício 2

A pressão de vapor da água pura a 110 °C é 1.070 torr. Uma solução de etilenoglicol e água tem pressão de vapor de 1,00 atm a 110 °C. Considerando que a lei de Raoult é obedecida, qual é a fração molar de etilenoglicol na solução?

Às vezes, soluções apresentam dois ou mais componentes voláteis. A gasolina, por exemplo, é uma solução com vários líquidos voláteis. Para compreender tais misturas, considere uma solução ideal de dois líquidos voláteis, A e B. (Para nossos propósitos, não importa o que chamamos de soluto e solvente.) As pressões parciais acima da solução são dadas pela lei de Raoult:

$$P_A = X_A P_A^{\circ} \text{ e } P_B = X_B P_B^{\circ}$$

e a pressão de vapor total acima da solução é:

$$P_{total} = P_A + P_B = X_A P_A^{\circ} + X_B P_B^{\circ}$$

Considere uma mistura de 1,0 mol de benzeno (C_6H_6) e 2,0 mols de tolueno (C_7H_8) ($X_{ben} = 0,33$, $X_{tol} = 0,67$). A 20 °C, as pressões de vapor das substâncias puras são $P^{\circ}_{ben} = 75$ torr e $P^{\circ}_{tol} = 22$ torr. Assim, as pressões parciais acima da solução são:

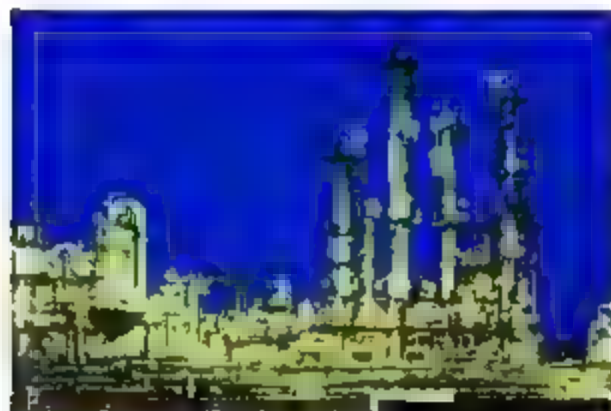



Figura 13.18 Os componentes voláteis de misturas orgânicas podem ser separados em uma escala industrial nessas torres de destilação.

$$P_{ben} = (0,33)(75 \text{ torr}) = 25 \text{ torr}$$
$$P_{tol} = (0,67)(22 \text{ torr}) = 15 \text{ torr}$$

e a pressão de vapor total acima do líquido é:

$$P_{total} = P_{ben} + P_{tol} = 25 \text{ torr} + 15 \text{ torr} = 40 \text{ torr}$$

Observe que o vapor é mais rico em benzeno, o componente mais volátil.

A fração molar de benzeno no vapor é dada pela razão entre a sua pressão de vapor e a pressão total (Equações 10.14 e 10.15):

$$X_{ben} \text{ no vapor} = \frac{P_{ben}}{P_{tot}} = \frac{25 \text{ torr}}{40 \text{ torr}} = 0,63$$

Embora o benzeno constitua apenas 33% das moléculas na solução, ele é responsável por 63% das moléculas no vapor.

Quando uma solução líquida ideal formada por dois componentes voláteis está em equilíbrio com seu vapor, o componente mais volátil será relativamente mais rico no vapor. Esse fato constitui a base da *destilação*, técnica usada para separar (ou separar parcialmente) misturas que contenham componentes voláteis. ∞∞ (Seção 1.3) A destilação é uma forma de purificar líquidos, representando o procedimento pelo qual as indústrias petroquímicas conseguem separar o petróleo bruto em seus subprodutos como: gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante e outros (**Figura 13.19**). A destilação também é utilizada rotineiramente, em pequena escala, no laboratório.

***Exercícios relacionados:** 13.67, 13.68*

Um gás ideal é definido como aquele que obedece à equação do gás ideal ∞∞ (Seção 10.4), e uma **solução ideal** é definida como aquela que obedece à lei de Raoult. Enquanto a idealidade de um gás surge de uma completa falta de interação intermolecular, a idealidade de uma solução implica uniformidade total de interação. As moléculas presentes em uma solução ideal se influenciam mutuamente da mesma maneira — em outras palavras, interações soluto–soluto, solvente–solvente e soluto–solvente são indistinguíveis umas das outras. Soluções reais se aproximam mais do comportamento ideal quando a concentração do soluto é baixa e o soluto e o solvente têm tamanhos moleculares semelhantes, participando de tipos similares de atrações intermoleculares.

Muitas soluções não obedecem exatamente à lei de Raoult e, por isso, não são ideais. Se, por exemplo, as interações solvente–soluto em uma solução são mais fracas do que as interações solvente–solvente ou soluto–soluto, a pressão de vapor tende a ser maior que o previsto pela lei de Raoult. Quando as interações soluto–solvente de uma solução são excepcionalmente fortes, como pode ser o caso quando não há ligação de hidrogênio, a pressão de vapor é mais baixa do que a prevista pela lei de Raoult. Embora você deva estar ciente de que esses desvios de idealidade ocorrem, vamos ignorá-los no restante deste capítulo.

ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO

Nas seções 11.5 e 11.6, examinamos as pressões de vapor de substâncias puras e como usá-las para construir diagramas de fase. Porém, de que maneira o diagrama de fases de uma solução e o seu ponto de ebulição e de congelamento diferem dos do solvente puro? A adição de um soluto não volátil reduz a pressão de vapor da solução. Assim, na **Figura 13.20**, a curva de pressão de vapor da solução é deslocada para baixo em relação à curva de pressão de vapor do solvente puro.

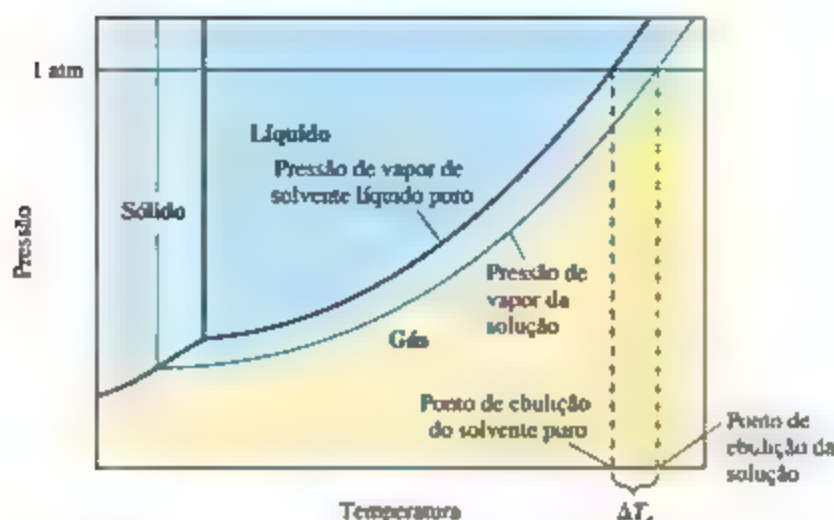



Figura 13.20 Diagrama de fases que ilustra a elevação do ponto de ebulição. As linhas pretas mostram as curvas de equilíbrio de fases do solvente puro, e as linhas azuis mostram as curvas de equilíbrio de fases da solução.

Na Seção 11.5, vimos que o ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual a 1 atm. Como a solução tem uma pressão de vapor mais baixa que a do solvente puro, uma temperatura mais elevada será necessária para que a solução alcance uma pressão de vapor de 1 atm. Como resultado, *o ponto de ebulição da solução é maior que o do solvente puro*. Esse efeito é visto na Figura 13.20. Encontramos o ponto de ebulição normal do solvente puro no gráfico, localizando o ponto em que a linha horizontal de pressão a 1 atm intercepta a curva preta da pressão de vapor e, em seguida, encontra esse ponto embaixo, no eixo da temperatura. Para a solução, a linha de 1 atm intercepta a curva azul de pressão de vapor a uma temperatura mais elevada, isso indica que a solução tem um ponto de ebulição superior ao do solvente puro.

A elevação do ponto de ebulição de uma solução em relação ao do solvente puro depende da molalidade do soluto. Contudo, é importante lembrar que a elevação do ponto de ebulição é proporcional à concentração *total* de partículas de soluto, independentemente do fato de as partículas serem moléculas ou íons. Quando o NaCl é dissolvido em água, 2 mols de partículas de soluto (1 mol de Na^+ e 1 mol de Cl^-) são formados para cada mol de NaCl que se dissolve. Levamos este fato em consideração ao definir *i*, o **fator de van't Hoff**, como o número de partículas formadas em solução quando um dado soluto é separado por um determinado solvente. A variação no ponto de ebulição de uma solução em comparação à do solvente puro é:

$$\Delta T_e = T_e(\text{solução}) - T_e(\text{solvente}) = iK_e m \qquad [13.12]$$

Nessa equação, T_e(solução) é o ponto de ebulição da solução, T_e(solvente) é o ponto de ebulição do solvente puro, m é a molalidade do soluto, K_e é a **constante molal de elevação do ponto de ebulição** para o solvente (constante de proporcionalidade determinada experimentalmente para cada solvente), e i é o fator de van't Hoff. Para um não eletrólito, sempre podemos considerar que $i = 1$; para um eletrólito, i vai depender de como a substância se ioniza ou se dissocia naquele solvente. Por exemplo, $i = 2$ para o NaCl em água, assumindo a dissociação completa de íons. Como resultado, espera-se que a elevação do ponto de ebulição de uma solução aquosa 1 m de NaCl seja o dobro da elevação do ponto de ebulição de uma solução 1 m de um não eletrólito, como a sacarose. Assim, para prever adequadamente o efeito de um dado soluto sobre a elevação no ponto de ebulição (ou qualquer outra propriedade coligativa) é importante saber se o soluto é um eletrólito ou um não eletrólito. ∞ (seções 4.1 e 4.3)

Reflita

Um soluto dissolvido em água faz com que o ponto de ebulição aumente em 0,51 °C. Isso significa, necessariamente, que a concentração do soluto é 1,0 m (**Tabela 13.3**)?

REDUÇÃO DO PONTO DE CONGELAMENTO

As curvas de pressão de vapor para as fases líquidas e sólidas se interceptam no ponto triplo. ∞ (Seção 11.6) Na **Figura 13.21**, podemos ver que a temperatura do ponto triplo da solução é inferior à temperatura do ponto triplo do líquido puro, porque a solução tem uma pressão de vapor menor que a do líquido puro.

O ponto de congelamento de uma solução é a temperatura na qual os primeiros cristais de solvente puro são formados em equilíbrio com a solução. Na Seção 11.6, vimos que a linha que representa o equilíbrio entre o sólido e o líquido sobe quase verticalmente a partir

do ponto triplo. É fácil visualizar na Figura 13.21 que a temperatura do ponto triplo da solução é mais baixa que a do líquido puro, mas isso também pode ser notado em todos os pontos da curva de equilíbrio sólido–líquido: *o ponto de congelamento da solução é mais baixo que o do líquido puro.*

Assim como a elevação do ponto de ebulição, a alteração no ponto de congelamento ΔT_c é diretamente proporcional à molalidade do soluto, considerando o fator de van't Hoff, *i*:

$$\Delta T_c = T_c(\text{solução}) - T_c(\text{solvente}) = -iK_c m \quad [13.13]$$

A constante de proporcionalidade K_c é a **constante molal da redução do ponto de congelamento**, análoga à K_e para a elevação do ponto de ebulição. Observe que, como a solução congela a uma temperatura mais baixa que o solvente puro, o valor de ΔT_c *é negativo.*

Alguns valores típicos de K_e e K_c para vários solventes comuns são dados na Tabela 13.3. Para a água, a tabela mostra que K_e = 0,51 °C/*m*; isso significa que o ponto de ebulição de qualquer solução aquosa com 1 *m* de partículas de soluto não volátil é 0,51 °C maior que o ponto de ebulição da água pura. Como as soluções geralmente não se comportam da maneira ideal, as constantes listadas na Tabela 13.3 aplicam-se somente para soluções bem diluídas.

Para a água, K_c é 1,86 °C/*m*. Portanto, qualquer solução aquosa com 1 *m* de partículas de soluto não volátil (por exemplo, $C_6H_{12}O_6$ 1 *m* ou NaCl 0,5 *M*) congela a uma temperatura 1,86 °C menor que o ponto de congelamento da água pura.

A redução do ponto de congelamento causada por solutos tem aplicações úteis; é por isso que o anticongelante funciona em sistemas de arrefecimento automotivos e o cloreto de cálcio ($CaCl_2$) provoca a fusão do gelo nas estradas durante o inverno.

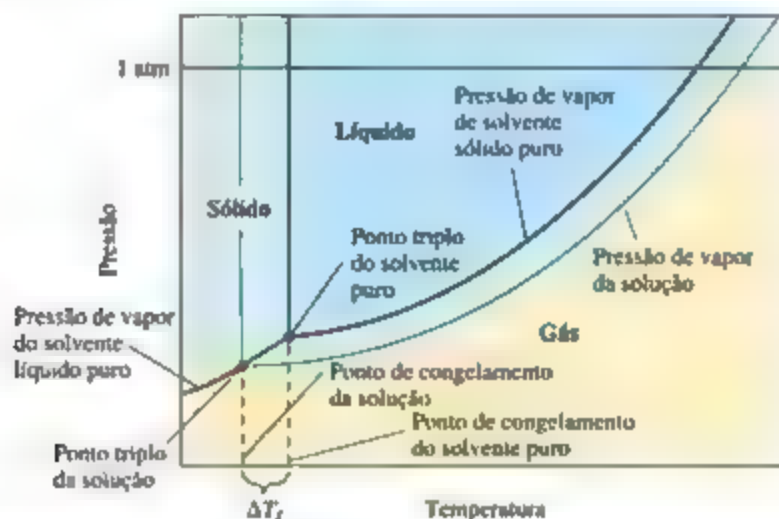



Figura 13.21 Diagrama de fases que ilustra a redução do ponto de congelamento. As linhas pretas mostram as curvas de equilíbrio de fases do solvente puro, e as linhas azuis mostram as curvas de equilíbrio de fases da solução.

Tabela 13.3 Constantes da elevação molal do ponto de ebulição e da redução do ponto de congelamento.

Solvente	Ponto de ebulição normal (°C)	K_e(°C/*m*)	Ponto de congelamento normal (°C)	K_c(°C/*m*)
Água, H_2O	100,0	0,51	0,0	1,86
Benzeno, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Etanol, C_2H_5OH	78,4	1,22	−114,6	1,99
Tetracloreto de carbono, CCl_4	76,8	5,02	−22,3	29,8
Clorofórmio, $CHCl_3$	61,2	3,63	-63,5	4,68

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.8

Cálculo da elevação do ponto de ebulição e da redução do ponto de congelamento

Anticongelantes automotivos contêm etilenoglicol, $CH_2(OH)CH_2(OH)$, um não eletrólito não volátil, em água. Calcule o ponto de ebulição e o ponto de congelamento de uma solução 25,0% em massa de etilenoglicol em água.

SOLUÇÃO

Analise Com base na solução contendo 25,0% em massa de um soluto não eletrolítico e não volátil, devemos calcular os pontos de ebulição e congelamento da solução. Para fazer isso, será necessário calcular a elevação do ponto de ebulição e a redução do ponto de congelamento.

Planeje Para calcular a elevação do ponto de ebulição e a redução do ponto de congelamento aplicando as Equações 13.12 e 13.13, devemos expressar a concentração da solução como molalidade. Vamos considerar, por conveniência, que temos 1.000 g de solução. Como a solução é de 25,0% em massa de etilenoglicol, as massas de etilenoglicol e água são de 250 e 750 g, respectivamente. Tomando essas quantidades como base, podemos calcular a molalidade da solução, que usamos com as constantes molal de elevação do ponto de ebulição e de redução do ponto de congelamento (Tabela 13.3) para calcular ΔT_e e ΔT_c. Acrescentamos ΔT_e ao ponto de ebulição e ΔT_c ao ponto de congelamento do solvente para obter o ponto de ebulição e o ponto de congelamento da solução.

Resolva A molalidade da solução é calculada da seguinte maneira:

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{mols de } C_2H_6O_2}{\text{quilogramas de } H_2O} = \left(\frac{250 \text{ g de } C_2H_6O_2}{750 \text{ g de } H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_2H_6O_2}{62{,}1 \text{ g de } C_2H_6O_2}\right)\left(\frac{1\,000 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ kg de } H_2O}\right) = 5{,}37\ m$$

Agora, podemos aplicar as Equações 13.12 e 13.13 para calcular as variações nos pontos de ebulição e congelamento:

$$\Delta T_e = iK_e m = (1)(0{,}51\ °C/m)(5{,}37\ m) = 2{,}7\ °C$$

$$\Delta T_c = -iK_c m = -(1)(1{,}86\ °C/m)(5{,}37\ m) = -10{,}0\ °C$$

Por isso, os pontos de ebulição e congelamento da solução são facilmente calculados:

$$\Delta T_e = T_e(\text{solução}) - T_e(\text{solvente})$$

$$2{,}7\ °C = T_e(\text{solução}) - 100{,}0\ °C$$

$$T_e(\text{solução}) = 102{,}7\ °C$$

$$\Delta T_c = T_c(\text{solução}) - T_c(\text{solvente})$$

$$-10{,}0\ °C = T_c(\text{solução}) - 0{,}0\ °C$$

$$T_c(\text{solução}) = -10{,}0\ °C$$

Comentário Observe que a solução é um líquido em uma faixa de temperatura maior que a do solvente puro.

Para praticar: exercício 1

Qual solução aquosa terá o ponto de congelamento mais baixo? (a) 0,050 m $CaCl_2$, (b) 0,15 m NaCl, (c) 0,10 m HCl, (d) 0,050 m CH_3COOH, (e) 0,20 m $C_{12}H_{22}O_{11}$

Para praticar: exercício 2

Consultando a Tabela 13.3, calcule o ponto de congelamento de uma solução com 0,600 kg de $CHCl_3$ e 42,0 g de eucaliptol ($C_{10}H_{18}O$), uma substância perfumada encontrada em folhas de eucalipto.

OSMOSE

Certos materiais, incluindo muitas membranas de sistemas biológicos e substâncias sintéticas como o celofane, são *semipermeáveis*. Quando em contato com uma solução, esses materiais permitem que apenas íons ou moléculas pequenas — a exemplo das moléculas de água — atravessem sua rede de poros minúsculos.

Considere uma situação em que apenas as moléculas de solvente são capazes de atravessar uma membrana semipermeável colocada entre duas soluções de diferentes concentrações. A velocidade na qual as moléculas de solvente passam da solução menos concentrada (menor concentração de soluto, mas maior concentração de solvente) para a solução mais concentrada (maior concentração de soluto, mas menor concentração de solvente) é maior que a velocidade no sentido oposto. Assim, existe um movimento global de moléculas de solvente da solução com menor concentração de soluto para a outra com maior concentração de soluto. Nesse processo, chamado de **osmose**, *o movimento global do solvente é sempre em direção à solução com a menor concentração de solvente (maior de soluto)*, como se as soluções fossem levadas a atingir concentrações iguais.

A **Figura 13.22** mostra a osmose que ocorre entre uma solução aquosa e a água pura, separadas por uma membrana semipermeável. O tubo em U é preenchido com água à esquerda e com uma solução aquosa à direita. Inicialmente, observa-se um movimento global de água

da esquerda para a direita através da membrana, levando a níveis desiguais de líquido nos dois braços do tubo em U. Por fim, no equilíbrio (representação do meio da Figura 13.22), a diferença de pressão resultante da diferença de altura entre os líquidos torna-se tão grande que o fluxo de água é interrompido. Essa pressão, que interrompe a osmose, é a **pressão osmótica**, Π, da solução. Se uma pressão externa igual à pressão osmótica é aplicada à solução, os níveis de líquido nos dois braços podem ser igualados, ilustrado pela representação da direita da Figura 13.22.

A pressão osmótica obedece a uma lei semelhante na forma à lei do gás ideal, $\Pi V = inRT$ em que: Π é a pressão osmótica; *V*, o volume da solução; *i*, o fator de van't Hoff; *n*, a quantidade de matéria, em mols de soluto; *R*, a constante do gás ideal; *T*, a temperatura absoluta. Com base nessa equação, podemos escrever:

$$\Pi = i\left(\frac{n}{V}\right)RT = iMRT \qquad [13.14]$$

em que *M* é a concentração em quantidade de matéria da solução. Uma vez que a pressão osmótica de qualquer solução depende da concentração da solução, a pressão osmótica é uma propriedade coligativa.

Se duas soluções, de pressão osmótica idêntica, são separadas por uma membrana semipermeável, não ocorrerá osmose. As duas soluções são *isotônicas* entre si. Se uma solução tem pressão osmótica mais baixa, ela é *hipotônica* em relação à solução mais concentrada. A solução mais concentrada é *hipertônica* em relação à solução diluída.

Reflita

De duas soluções de KBr, uma de 0,50 *m* e outra de 0,20 *m*, qual é hipotônica em relação à outra?

A osmose desempenha um papel importante em sistemas vivos. As membranas das hemácias, por exemplo, são semipermeáveis. Colocar uma hemácia em uma solução *hipertônica* em relação à solução intracelular (a solução no interior das células) faz com que a água se mova para fora da célula (**Figura 13.23**). O resultado é que a célula irá murchar, um processo chamado de *crenação*. Colocar a célula em uma solução hipotônica em relação ao fluido intracelular faz com que a água se mova para dentro da célula, podendo fazer com que ela se rompa, um processo chamado de *hemólise*. Pessoas que precisam de substitutos de fluidos corporais ou nutrientes, mas não podem ser alimentadas por via oral, recebem soluções por (IV) infusão intravenosa, que administra os nutrientes diretamente na veia. Para prevenir a crenação ou a hemólise das hemácias, as soluções IV devem ser isotônicas com os fluidos intracelulares das células sanguíneas.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se a água pura no braço esquerdo do tubo em U for substituída por uma solução mais concentrada que a do braço direito, o que acontecerá?

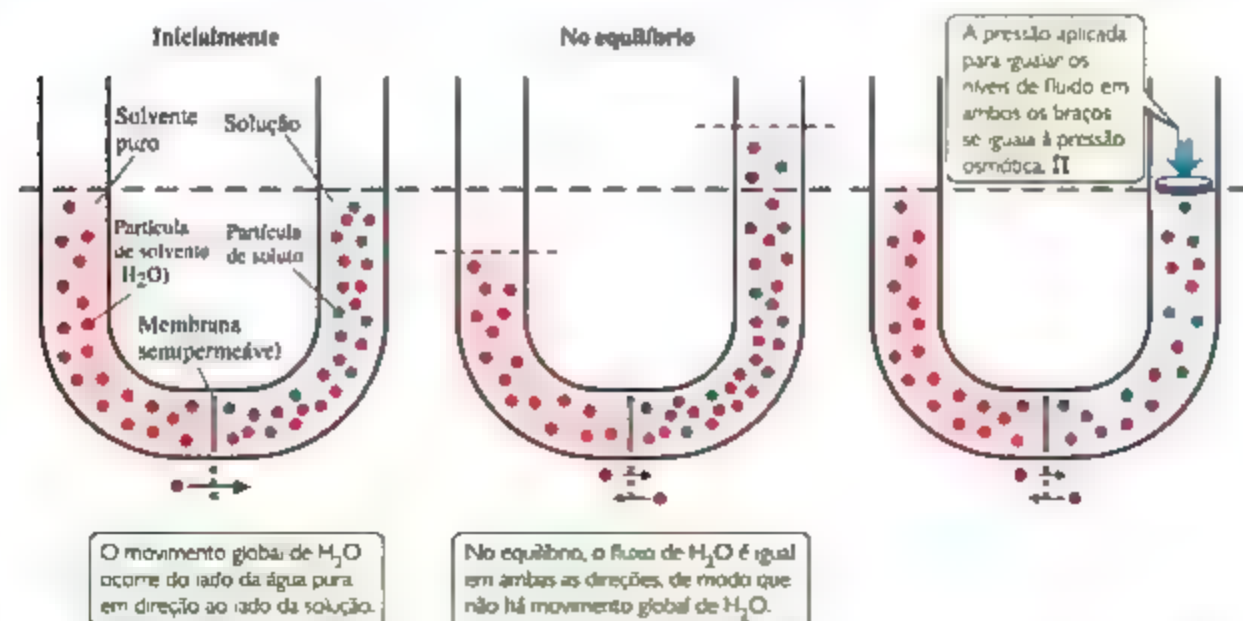



Figura 13.22 A osmose é o processo no qual um solvente se move de um compartimento para outro, através de uma membrana semipermeável, em direção a uma maior concentração de soluto. A pressão osmótica é gerada no estado de equilíbrio em razão das diferentes alturas de líquido em ambos os lados da membrana e é equivalente à pressão necessária para igualar os níveis de fluido através dessa membrana.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se o líquido que circunda as hemácias de um paciente é pobre em eletrólitos, é mais provável que ocorra crenação ou hemólise?

As setas representam o movimento global das moléculas de água.

A hemácia em meio isotônico não incha nem encolhe.

Alta concentração de soluto

Baixa concentração de soluto

Crenação da hemácia colocada em ambiente hipertônico.

Hemólise de hemácia colocada em ambiente hipotônico.

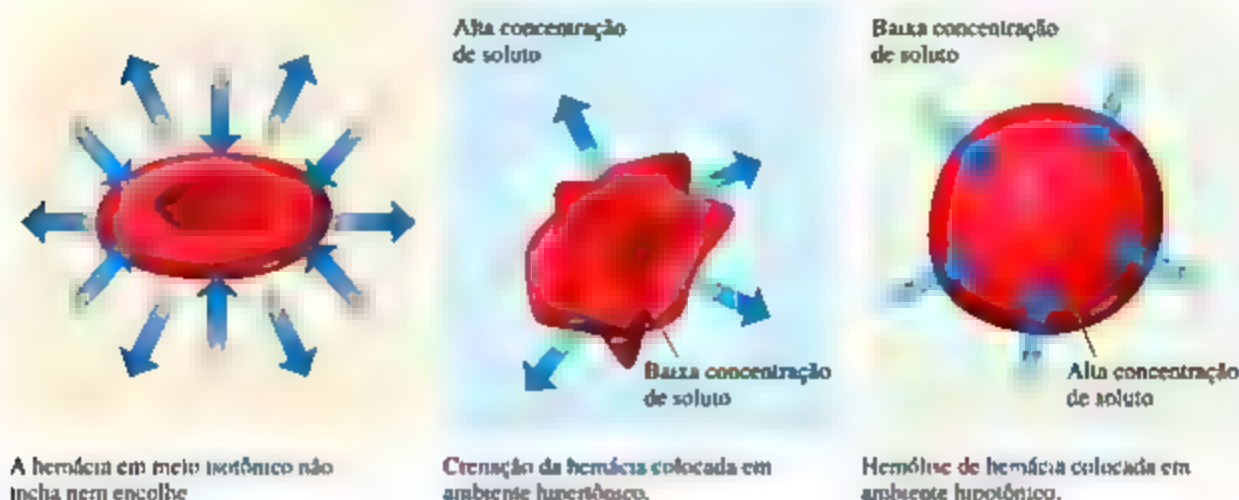



Figura 13.23 Osmose através de paredes de hemácias. Se a água se move para fora da hemácia, ela murcha (crenação); se a água se move para dentro da hemácia, ela incha e pode se romper (hemólise).

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.9

Cálculos de pressão osmótica

A pressão osmótica média do sangue é 7,7 atm a 25 °C. Qual concentração em quantidade de matéria de glicose ($C_6H_{12}O_6$) será isotônica com o sangue?

SOLUÇÃO

Análise Devemos calcular a concentração de glicose em água que seria isotônica com o sangue, uma vez que a pressão osmótica do sangue a 25 °C é 7,7 atm.

Planeje Como temos a pressão osmótica e a temperatura, podemos recorrer à Equação 13.14 para encontrar a concentração. Como a glicose é um não eletrólito, $i = 1$.

Resolva

$$\Pi = iMRT$$

$$M = \frac{\Pi}{iRT} = \frac{(7{,}7\ \text{atm})}{(1)\left(0{,}0821\frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}\right)(298\ \text{K})} = 0{,}31\ M$$

Comentário Em situações clínicas, as concentrações das soluções geralmente são expressas em percentuais de massa. O percentual de massa de uma solução de glicose a 0,31 M é 5,3%. A concentração de NaCl, isotônica com o sangue, é 0,16 M, pois $i = 2$ para o NaCl em água (solução de NaCl a 0,155 M é 0,310 M em partículas). Uma solução de NaCl a 0,16 M tem 0,9% de NaCl em massa. Esse tipo de solução é conhecido como solução salina fisiológica.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes ações vai elevar a pressão osmótica de uma solução? (a) Diminuir a concentração do soluto, (b) diminuir a temperatura, (c) adicionar mais solvente, (d) aumentar a temperatura, (e) nenhuma das anteriores.

Para praticar: exercício 2

Qual é a pressão osmótica, em atm, de uma solução de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 0,0020 M a 20,0 °C?

Há muitos exemplos biológicos interessantes de osmose. Um pepino colocado em salmoura concentrada perde água por osmose e murcha, transformando-se em picles. Pessoas que consomem muita comida salgada retêm água nas células dos tecidos e no espaço intercelular em razão da osmose, de modo que o inchaço resultante é chamado de

edema. A água se move do solo para as raízes das plantas em parte por causa de osmose. Bactérias na carne salgada ou frutas cristalizadas perdem água através de osmose, murcham e morrem, preservando, assim, a comida.

Reflita

A pressão osmótica de uma solução de NaCl 0,10 *M* é maior, menor ou igual à de uma solução de KBr 0,10 *M*?

DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR A PARTIR DE PROPRIEDADES COLIGATIVAS

As propriedades coligativas de soluções fornecem um meio útil de determinar a massa molar de solutos. Qualquer uma das quatro propriedades coligativas pode ser usada, como mostram os *Exercícios resolvidos 13.10* e *13.11*.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.10

Determinação da massa molar a partir da redução do ponto de congelamento

Uma solução de um não eletrólito não volátil desconhecido foi preparada mediante a dissolução de 0,250 g da substância em 40,0 g de CCl_4. O ponto de ebulição da solução resultante foi 0,357 °C mais elevado que a do solvente puro. Calcule a massa molar do soluto.

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a massa molar de um soluto sabendo a elevação do ponto de ebulição de sua solução no CCl_4, ΔT_e = 0,357 °C, e as massas de soluto e solvente. A Tabela 13.3 dá o K_e para o solvente (CCl_4), K_e = 5,02 °C/*m*.

Planeje Podemos aplicar a Equação 13.12, $\Delta T_e = iK_e m$, para calcular a molalidade da solução. Como o soluto é um não eletrólito, $i = 1$. Em seguida, podemos utilizar a molalidade e a quantidade de solvente (40,0 g de CCl_4) para calcular a quantidade de matéria, em mols do soluto. Finalmente, a massa molar do soluto é igual ao número de gramas por mol, dessa forma, dividimos o número de gramas de soluto (0,250 g) pela quantidade de matéria que acabamos de calcular.

Resolva Com base na Equação 13.12, temos.

$$\text{Molalidade} = \frac{\Delta T_e}{iK_e} = \frac{0{,}357\ °\text{C}}{(1)5{,}02\ °\text{C}/m} = 0{,}0711\ m$$

Assim, a solução contém 0,0711 mol de soluto por quilograma de solvente. A solução foi preparada utilizando-se 40,0 g = 0,0400 kg de solvente (CCl_4). A quantidade de matéria, em mols de soluto na solução é, portanto,

$$(0{,}0400\ \text{kg de }CCl_4)\left(0{,}0711\ \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de }CCl_4}\right) = 2{,}84 \times 10^{-3}\ \text{mol de soluto}$$

A massa molar do soluto é o número de gramas por mol da substância:

$$\text{Massa molar} = \frac{0{,}250\ \text{g}}{2{,}84 \times 10^{-3}\ \text{mol}} = 88{,}0\ \text{g/mol}$$

Para praticar: exercício 1

Um pó branco misterioso poderia ser açúcar de confeiteiro ($C_{12}H_{22}O_{11}$), cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$), codeína ($C_{18}H_{21}NO_3$), norfrenefrina ($C_8H_{11}NO_2$) ou frutose ($C_6H_{12}O_6$). Quando 80 mg do pó são dissolvidos em 1,50 mL de etanol (d = 0,789 g/cm^3, ponto de congelamento normal −114,6 °C, K_c = 1,99 °C/*m*), o ponto de congelamento é reduzido para −115,5 °C. Qual é a identidade do pó branco? (a) açúcar de confeiteiro, (b) cocaína, (c) codeína, (d) norfrenefrina, (e) frutose.

Para praticar: exercício 2

A cânfora ($C_{10}H_{16}O$) funde a 179,8 °C, e tem uma constante de redução de ponto de congelamento particularmente alta, K_c = 40,0 °C/*m*. Quando 0,186 g de uma substância orgânica de massa molar desconhecida é dissolvida em 22,01 g de cânfora líquida, descobre-se que o ponto de congelamento da mistura é 176,7 °C. Qual é a massa molar do soluto?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 13.11

Massa molar com base na pressão osmótica

A pressão osmótica de uma solução aquosa de determinada proteína foi medida para determinar a sua massa molar. A solução continha 3,50 mg de proteína dissolvidos em água suficiente para formar 5,00 mL de solução. Verificou-se que a pressão osmótica da solução a 25 °C é 1,54 torr. Considerando a proteína um não eletrólito, calcule a sua massa molar.

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a massa molar de uma proteína de grande massa molecular com base em sua pressão osmótica, conhecendo a massa de proteína e o volume da solução. Uma vez que a proteína será considerada um não eletrólito, $i = 1$.

Planeje Temos a temperatura (T = 25 °C) e a pressão osmótica (Π = 1,54 torr) e sabemos o valor de R. Dessa forma, podemos recorrer à Equação 13.14 para calcular a concentração em quantidade de matéria da solução, M. Ao fazê-lo, devemos converter a temperatura de °C em K e a pressão osmótica de torr em atm. Em seguida, usamos a concentração em quantidade de matéria e o volume da solução (5,00 mL) para determinar a quantidade de matéria em mols do soluto. Finalmente, obtemos a massa molar, dividindo a massa do soluto (3,50 mg) pela quantidade de matéria do soluto.

Resolva Solucionando a Equação 13.14 para encontrar a concentração em quantidade de matéria, obtemos:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\Pi}{iRT} = \frac{(1{,}54\ \text{torr})\left(\dfrac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right)}{(1)\left(0{,}0821\ \dfrac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}\right)(298\ \text{K})} = 8{,}28 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como o volume da solução é 5,00 mL = $5{,}00 \times 10^{-3}$ L, a quantidade de matéria, em mols de proteína deve ser:

$$\text{Mols} = (8{,}28 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})(5{,}00 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 4{,}14 \times 10^{-7}\ \text{mol}$$

A massa molar é o número de gramas por mol da substância. Como sabemos que a amostra tem massa de 3,50 mg = $3{,}50 \times 10^{-3}$ g, podemos calcular a massa molar ao dividir o número de gramas na amostra pela quantidade de matéria, em mols que acabamos de calcular:

$$\text{Massa molar} = \frac{\text{gramas}}{\text{mols}} = \frac{3{,}50 \times 10^{-3}\ \text{g}}{4{,}14 \times 10^{-7}\ \text{mol}} = 8{,}45 \times 10^{3}\ \text{g/mol}$$

Comentário Como pressões baixas podem ser medidas facilmente e com exatidão, as medidas de pressão osmótica são uma maneira útil de determinar as massas molares de moléculas grandes.

Para praticar: exercício 1

Proteínas costumam formar complexos nos quais duas, três, quatro ou até mais proteínas individuais ("monômeros") interagem especificamente umas com as outras por meio de ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas. O conjunto inteiro de proteínas pode atuar como uma unidade na solução, e esse conjunto é chamado de "estrutura quaternária" da proteína. Suponhamos que você tenha descoberto uma nova proteína, cuja massa molar de monômero seja de 25.000 g/mol. Você mede uma pressão osmótica de 0,0916 atm a 37 °C para 7,20 g da proteína em 10,00 mL de uma solução aquosa. Quantos monômeros de proteína formam a estrutura quaternária da proteína em solução? Considere a proteína um não eletrólito. (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 8.

Para praticar: exercício 2

Uma amostra de 2,5 g de poliestireno com o comprimento da cadeia polimérica uniforme foi dissolvida em tolueno suficiente para formar 0,100 L de solução. Verificou-se que a pressão osmótica dessa solução é de 1,21 kPa a 25 °C. Calcule a massa molar do poliestireno.

FATOR DE VAN'T HOFF

As propriedades coligativas das soluções dependem da concentração *total* de partículas de soluto, independentemente do fato de as partículas serem íons ou moléculas. Assim, espera-se que uma solução de NaCl 0,100 m tenha uma redução do ponto de congelamento de $(2)(0{,}100\ m)(1{,}86\ °\text{C}/m) = 0{,}372$ °C, porque ela tem 0,100 m de $Na^+(aq)$ e 0,100 m de $Cl^-(aq)$. No entanto, a redução do ponto de congelamento medida é de apenas 0,348 °C, e a situação é semelhante para outros eletrólitos fortes. Por exemplo, uma solução de KCl 0,100 m congela a −0,344 °C.

A diferença entre propriedades coligativas esperadas e observadas para eletrólitos fortes é devida às atrações eletrostáticas entre os íons. Quando os íons se movem na solução, íons de carga oposta colidem e se recombinam por um curtíssimo intervalo de tempo. Enquanto eles estão unidos, comportam-se como uma única partícula chamada de *par iônico* (**Figura 13.24**). O número de partículas independentes é, assim, reduzido, causando diminuição na redução do ponto de congelamento (do mesmo modo que a elevação do ponto de ebulição e a redução da pressão de vapor e da pressão osmótica).

Estamos considerando que o fator de van't Hoff, i, é igual ao número de íons por unidade de fórmula do eletrólito. No entanto, o valor real (medido) desse fator é dado pela razão entre o valor medido de uma propriedade coligativa e o valor calculado quando a substância é considerada um não eletrólito. Usando a redução do ponto de congelamento, por exemplo, temos:

$$i = \frac{\Delta T_c(\text{medido})}{\Delta T_c(\text{calculado para o não eletrólito})} \qquad [13.15]$$

O valor limite de i pode ser determinado por um sal a partir do número de íons por unidade de fórmula. Para o NaCl, por exemplo, o fator de van't Hoff limite é 2, porque o NaCl consiste em um Na^+ e um Cl^- por unidade de fórmula; para o K_2SO_4, é 3, porque o K_2SO_4 consiste em dois K^+ e um SO_4^{2-} por unidade de fórmula. Na ausência de qualquer informação sobre o valor real de i para uma solução, vamos usar o valor limite nos cálculos.

Duas tendências são evidentes na **Tabela 13.4**, que apresenta fatores de van't Hoff medidos para várias substâncias em diferentes diluições. Em primeiro lugar, a diluição afeta o valor de i para eletrólitos, quanto mais diluída for a solução, mais i se aproxima do valor esperado com base no número de íons na unidade de fórmula. Assim, podemos concluir que o grau de recombinação dos íons em soluções eletrolíticas diminui com a diluição. Em segundo lugar, quanto mais baixas forem as cargas dos íons, menos i se afasta do valor esperado, porque o grau de recombinação dos íons diminui à medida que as cargas iônicas diminuem. Ambas as tendências estão de acordo com a eletrostática simples: a força de interação entre partículas carregadas diminui à medida que a sua separação aumenta e as suas cargas diminuem.

Exercícios relacionados: 13.83, 13.84, 13.103, 13.105

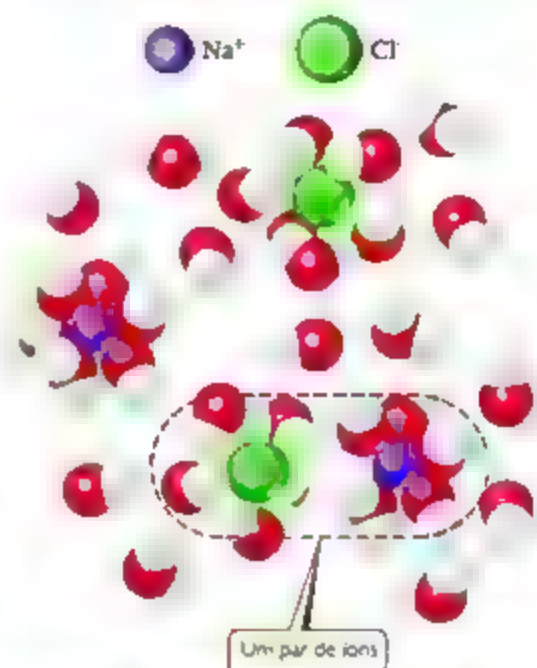



Figura 13.24 Recombinação de íons e propriedades coligativas. Uma solução de NaCl contém íons $Na^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$, além de pares iônicos.

Tabela 13.4 Fatores de van't Hoff medidos e esperados para várias substâncias, a 25 °C.

Composto	Concentração 0,100 *m*	0,0100 *m*	0,00100 *m*	Valor esperado
Sacarose	1,00	1,00	1,00	1,00
NaCl	1,87	1,94	1,97	2,00
K_2SO_4	2,32	2,70	2,84	3,00
$MgSO_4$	1,21	1,53	1,82	2,00

13.6 | COLOIDES

Algumas substâncias parecem inicialmente se dissolver em um solvente, mas, com o tempo, separam-se do solvente puro. Por exemplo, partículas de argila finamente divididas, quando dispersas em água, acabam afundando por causa da gravidade. A gravidade afeta as partículas de argila porque elas são muito maiores que a maioria das moléculas, que consistem em milhares ou mesmo milhões de átomos. Por outro lado, as partículas dispersas em uma solução verdadeira (íons em uma solução salina ou moléculas de glicose em uma solução de açúcar) são pequenas. Entre esses dois extremos ficam as partículas dispersas maiores que as moléculas típicas, mas não tão grandes a ponto de os componentes da mistura se separarem sob a influência da gravidade. Esses tipos intermediários de dispersão são chamados de **dispersões coloidais**, ou simplesmente **coloides**. Coloides representam a linha divisória entre as soluções e as misturas heterogêneas. Assim como as soluções, os coloides podem ser gasosos, líquidos ou sólidos. A **Tabela 13.5** lista exemplos de cada um deles.

O tamanho da partícula pode ser utilizado para classificar uma mistura como coloide ou solução. Partículas coloidais têm diâmetro de 5 a 1.000 nm, partículas de soluto têm menos de 5 nm de diâmetro. Os nanomateriais que vimos no Capítulo 12 (Seção 12.9), quando dispersos em um líquido, são coloides. Uma partícula coloidal também pode consistir em uma única molécula gigante.

A molécula de hemoglobina, por exemplo, que transporta oxigênio no sangue, tem dimensões moleculares de 6,5 × 5,5 × 5,0 nm e massa molar de 64.500 g/mol.

Embora partículas coloidais possam ser tão pequenas que a dispersão pareça ser uniforme, mesmo sob um microscópio, elas são grandes o suficiente para dispersar a luz. Consequentemente, a maioria dos coloides parecem turvos ou opacos, a menos que estejam muito diluídos. (Por exemplo, o leite homogeneizado é um coloide de moléculas de proteína e gordura dispersas em água.) Além disso, por dispersarem a luz, um feixe de luz pode ser visto atravessando uma dispersão coloidal (**Figura 13.25**). Essa dispersão de luz por partículas coloidais, conhecida como **efeito Tyndall**, torna possível que o feixe de luz seja visto de um automóvel em uma estrada de terra empoeirada, ou a luz do sol por entre as árvores ou as nuvens. Nem todos os comprimentos de onda são espalhados na mesma extensão. Cores na extremidade azul do espectro visível são mais espalhadas pelas moléculas e pequenas partículas de poeira na atmosfera que aquelas na extremidade vermelha. Como resultado, o céu parece ser azul. No crepúsculo, a luz do sol atravessa mais a atmosfera; no entanto, a luz azul ainda está mais espalhada, permitindo que as luzes vermelhas e amarelas atravessem e sejam vistas.

COLOIDES HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS

Os coloides mais importantes são aqueles em que o meio de dispersão é a água. Esses coloides podem ser hidrofílicos ("que têm afinidade por água") ou hidrofóbicos ("que têm aversão à água"). Coloides hidrofílicos são mais parecidos com as soluções que analisamos anteriormente. No corpo humano, as moléculas de proteínas extremamente grandes, como as enzimas e

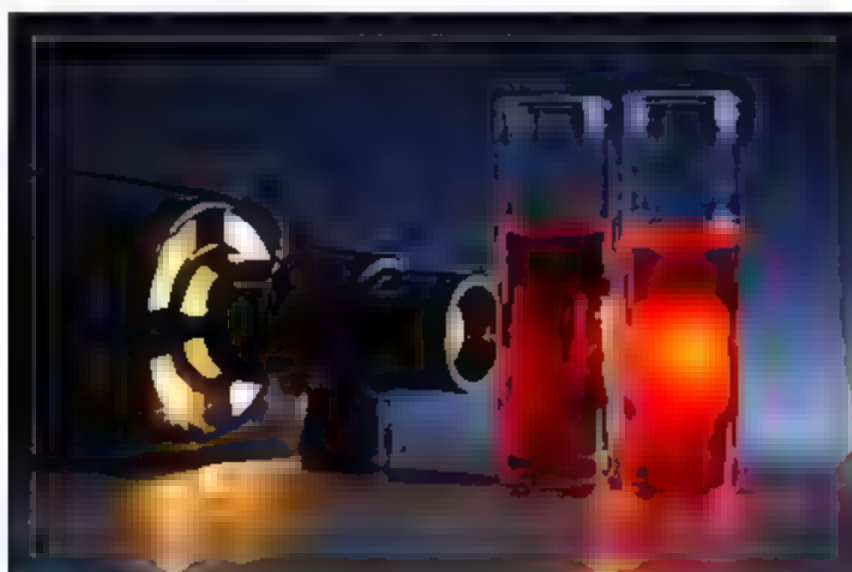



Figura 13.25 Efeito Tyndall no laboratório. O copo da direita contém uma dispersão coloidal; o copo da esquerda contém uma solução.

Tabela 13.5 Tipos de coloide.

Fase de coloide	Substância dispersante (semelhante a um solvente)	Substância dispersada (semelhante a um soluto)	Tipo de coloide	Exemplo
Gás	Gás	Gás	–	Nenhum (todos são soluções)
Gás	Gás	Líquido	Aerossol	Neblina
Gás	Gás	Sólido	Aerossol	Fumaça
Líquido	Líquido	Gás	Espuma	Chantili
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsão	Leite
Líquido	Líquido	Sólido	Hidrossol	Tinta
Sólido	Sólido	Gás	Espuma sólida	*Marshmallow*
Sólido	Sólido	Líquido	Emulsão sólida	Manteiga
Sólido	Sólido	Sólido	Hidrossol sólido	Vidro vermelho

os anticorpos, ficam em suspensão interagindo com as moléculas de água circundantes. Uma molécula hidrofílica se dobra de maneira que seus grupos hidrofóbicos ficam afastados das moléculas de água, no interior da molécula dobrada, enquanto seus grupos hidrofílicos e polares ficam na superfície, interagindo com as moléculas de água. Os grupos hidrofílicos geralmente têm oxigênio ou nitrogênio e, muitas vezes, são espécies carregadas (**Figura 13.26**).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a composição química dos grupos que carregam uma carga negativa?

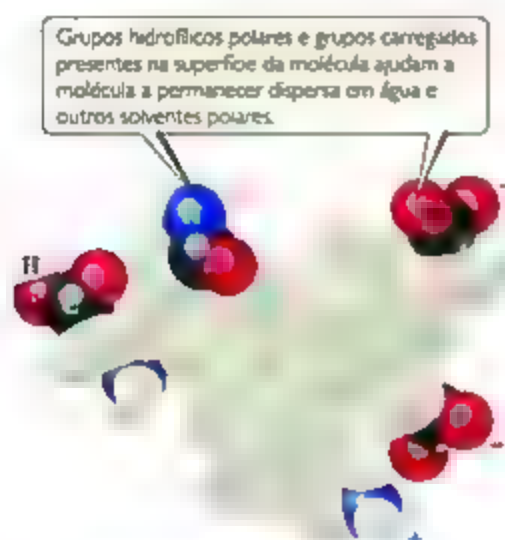



Figura 13.26 Partícula coloidal hidrofílica. Exemplos de grupos hidrofílicos que ajudam a manter uma molécula gigante (macromolécula) suspensa em água.

Reflita

Algumas proteínas residem na bicamada lipídica hidrofóbica da membrana celular. Grupos hidrofílicos dessas proteínas ainda estariam voltados para o "solvente" lipídico?

Coloides hidrofóbicos podem ser dispersos em água somente se estiverem estabilizados de alguma maneira. Caso contrário, sua ausência natural de afinidade com a água faz com que eles se aglutinem e acabem se separando da água. Um método de estabilização envolve a adsorção de íons na superfície das partículas hidrofóbicas (**Figura 13.27**). (*Adsorção significa aderir a uma superfície, sendo diferente de* **absorção**, *que significa passar para o interior, como quando uma esponja absorve água.*) Os íons adsorvidos podem interagir com a água, estabilizando o coloide. Ao mesmo tempo, a repulsão eletrostática entre íons adsorvidos em coloides vizinhos impede que as partículas se aglutinem em vez de se dispersar na água.

Coloides hidrofóbicos também podem ser estabilizados por grupos hidrofílicos em suas superfícies. Por exemplo, gotas de óleo são hidrofóbicas e não permanecem suspensas na água. Em vez disso, elas se aglutinam, formando uma mancha de óleo na superfície da água. O estearato de sódio (**Figura 13.28**), ou qualquer outra substância semelhante que tenha uma extremidade hidrofílica (polar ou carregada) e uma extremidade hidrofóbica (apolar) estabilizará uma suspensão de óleo em água. A estabilização é resultado da interação das extremidades hidrofóbicas dos íons estearato com as gotas de óleo e das extremidades hidrofílicas com a água.

Reflita

Por que gotas de óleo estabilizadas por estearato de sódio não se aglutinam para formar gotas de óleo maiores?

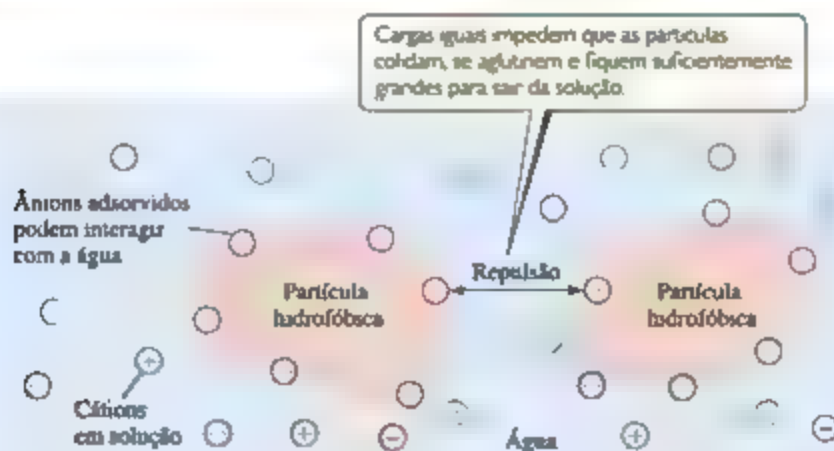



Figura 13.27 Coloides hidrofóbicos estabilizados em água por ânions adsorvidos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Que tipo de força intermolecular atrai o íon estearato para a gota de óleo?

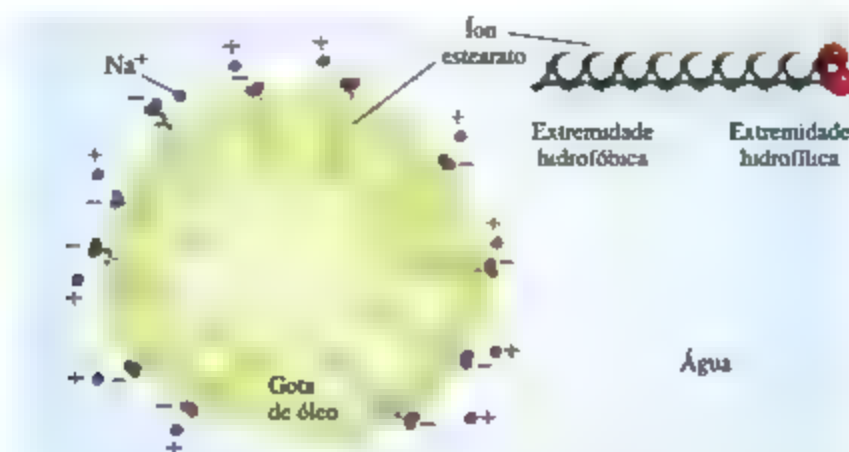
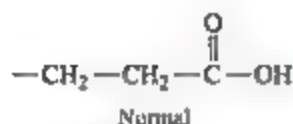



Figura 13.28 Estabilização de uma emulsão de óleo em água por íons estearato.

A estabilização coloidal tem uma aplicação interessante no sistema digestivo humano. Quando as gorduras da nossa dieta chegam ao intestino delgado, um hormônio faz com que a vesícula biliar excrete um líquido chamado bile. Entre os componentes da bile estão compostos com estruturas químicas semelhantes à do estearato de sódio; ou seja, eles têm uma extremidade hidrofílica (polar) e uma extremidade hidrofóbica (apolar). Esses compostos emulsificam as gorduras no intestino, permitindo a digestão e a absorção de vitaminas solúveis em gordura por meio da parede intestinal. O termo *emulsificar* significa "formar uma emulsão", ou seja, uma suspensão de um líquido em outro, o leite é um exemplo (Tabela 13.5). Uma substância que auxilia na formação de uma emulsão é chamada de agente emulsificante. Se você ler os rótulos dos alimentos e outros materiais, vai encontrar uma variedade de produtos químicos usados como agentes emulsificantes. Esses produtos químicos geralmente têm uma extremidade hidrofílica e outra hidrofóbica.

A QUÍMICA E A VIDA — ANEMIA FALCIFORME

Nosso sangue contém a proteína complexa hemoglobina, que transporta oxigênio dos pulmões para outras partes do corpo. Na presença da doença genética denominada anemia falciforme, as moléculas de hemoglobina são anormais e menos solúveis em água, especialmente em sua forma não oxigenada. Consequentemente, 85% da hemoglobina presente nas hemácias cristaliza-se a partir da solução.

A causa da insolubilidade é uma alteração estrutural em uma porção de um aminoácido. Moléculas de hemoglobina normais contêm um aminoácido que tem um grupo $-CH_2CH_2COOH$:

A polaridade do grupo $-COOH$ contribui para a solubilidade da molécula de hemoglobina em água. Nas moléculas de hemoglobina de pacientes com anemia falciforme, a cadeia $-CH_2CH_2COOH$ está ausente e em seu lugar está o grupo $-CH(CH_3)_2$ apolar (hidrofóbico):

Essa alteração leva à agregação da forma defeituosa da hemoglobina em partículas muito grandes para permanecerem suspensas nos fluidos biológicos. Isso também faz com que as células fiquem distorcidas e com a forma de foice, mostrada na **Figura 13.29**. As células falciformes tendem a entupir os

capilares, causando dor intensa, fraqueza e deterioração gradual dos órgãos vitais. A doença é hereditária e, se ambos os pais carregam os genes defeituosos, é provável que seus filhos possuam apenas hemoglobinas anormais.

Você pode se perguntar como uma doença que apresenta risco à vida como a anemia falciforme tem persistido em seres humanos ao longo da evolução do tempo. A resposta, em parte, está no fato de que as pessoas com a doença são muito menos suscetíveis à malária. Assim, em climas tropicais com alto índice de malária, pessoas com doença falciforme têm menor incidência dessa doença debilitante.

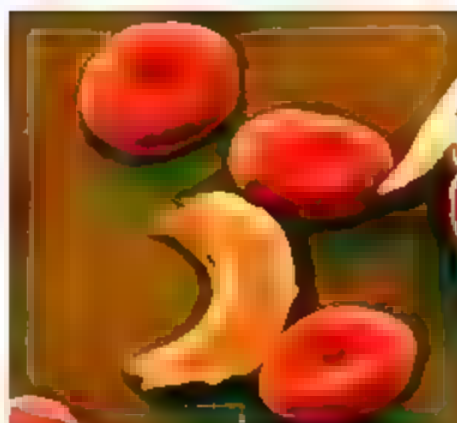



Figura 13.29 **Micrografia eletrônica de varredura de hemácias normais (redondas) e falciformes (em forma de lua crescente).** Hemácias normais têm aproximadamente 6×10^{-3} mm de diâmetro.

MOVIMENTO COLOIDAL EM LÍQUIDOS

No Capítulo 10, aprendemos que moléculas de gás se movem em uma velocidade média inversamente proporcional à sua massa molar, em linha reta, até colidirem com algo. O *caminho livre médio* é a distância média que as moléculas percorrem entre as colisões. (Seção 10.8) Lembre-se também de que a teoria cinético-molecular dos gases assume que moléculas de gás estão em movimento contínuo, aleatório. (Seção 10.7)

Partículas coloidais presentes em uma solução se movimentam aleatoriamente como resultado de colisões com moléculas de solvente. Uma vez que as partículas coloidais são enormes em comparação às moléculas de solvente, seu movimento resultante de qualquer colisão é muito pequeno. No entanto, muitas colisões ocorrem, e elas provocam um movimento aleatório da partícula coloidal como um todo, chamado **movimento browniano**. Em 1905, Einstein desenvolveu uma equação para o quadrado da média do deslocamento de uma partícula coloidal, historicamente, um feito muito importante. Como você poderia esperar, quanto maior a partícula coloidal, menor é o seu caminho livre médio em determinado líquido (**Tabela 13.6**). Hoje, a compreensão do movimento browniano é aplicada a diversos problemas, que vão da fabricação de queijo ao diagnóstico médico por imagem.

Tabela 13.6 **Caminho livre médio calculado, depois de uma hora, para esferas coloidais não carregadas em água a 20 °C.**

Raio da esfera, nm	Caminho livre médio, mm
1	1,23
10	0,390
100	0,123
1.000	0,039

EXERCÍCIO INTEGRADOR

Unindo conceitos

Uma solução de 0,100 L é feita mediante a dissolução de 0,441 g de $CaCl_2(s)$ em água. (a) Calcule a pressão osmótica dessa solução a 27 °C, considerando que ela está completamente dissociada nos seus íons constituintes. (b) A pressão osmótica medida dessa solução é 2,56 atm a 27 °C. Explique por que ela é menor que o valor calculado no item (a), e calcule o fator de van't Hoff, *i*, para o soluto dessa solução. (c) A entalpia de solução do $CaCl_2$ é $\Delta H = -81,3$ kJ/mol. Se a temperatura final da solução for 27 °C, qual teria sido sua temperatura inicial? (Considere que a densidade da solução é 1,00 g/mL, seu calor específico, 4,18 J/g-K, e que a solução não perde calor para a vizinhança.)

SOLUÇÃO

(a) A pressão osmótica é dada pela Equação 13.14, $\Pi = iMRT$. Com base na temperatura, $T = 27\ °C = 300\ K$, e na constante do gás, $R = 0{,}0821\ L\text{-}atm/mol\text{-}K$, podemos calcular a concentração em quantidade de matéria da solução a partir da massa de $CaCl_2$ e do volume da solução:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \left(\frac{0{,}441\ g\ de\ CaCl_2}{0{,}100\ L}\right)\left(\frac{1\ mol\ de\ CaCl_2}{110\ g\ de\ CaCl_2}\right) = 0{,}0397\ mol\ de\ CaCl_2/L$$

Compostos iônicos solúveis são eletrólitos fortes. (seções 4.1 e 4.3) Assim, o $CaCl_2$ consiste em cátions metálicos (Ca^{2+}) e ânions de não metais (Cl^-). Quando completamente dissociada, cada unidade de $CaCl_2$ forma três íons (um Ca^{2+} e dois Cl^-). Assim, a pressão osmótica calculada é:

$$\Pi = iMRT = (3)(0{,}0397\ mol/L)(0{,}0821\ L\text{-}atm/mol\text{-}K)(300\ K) = 2{,}93\ atm$$

(b) Os valores reais das propriedades coligativas de eletrólitos são menores que os calculados, porque as interações eletrostáticas entre íons limitam seus movimentos independentes. Nesse caso, o fator de van't Hoff, que mede a extensão real em que os eletrólitos se dissociam em íons, é fornecido pela seguinte equação:

$$i = \frac{\Pi(\text{medido})}{\Pi(\text{calculado para um não eletrólito})} = \frac{2{,}56\ atm}{(0{,}0397\ mol/L)(0{,}0821\ L\text{-}atm/mol\text{-}K)(300\ K)} = 2{,}62$$

Assim, a solução se comporta como se o $CaCl_2$ se dissociasse em 2,62 partículas, em vez de 3, que seria o valor ideal.

(c) Se a solução é $CaCl_2$ 0,0397 M e tem volume total de 0,100 L, a quantidade de matéria em mols do soluto é (0,100 L)(0,0397 mol/L) = 0,00397 mol. Assim, a quantidade de calor gerada na formação da solução é (0,00397 mol)(−81,3 kJ/mol) = −0,323 kJ. A solução absorve esse calor, fazendo com que a sua temperatura aumente. A relação entre a variação de temperatura e calor é dada pela Equação 5.22:

$$q = (\text{calor específico})(\text{gramas})(\Delta T)$$

O calor absorvido pela solução é $q = +0{,}323\ kJ = 323\ J$. A massa do 0,100 L de solução é (100 mL)(1,00 g/mL) = 100 g (para três algarismos significativos). Assim, a variação de temperatura é:

$$\Delta T = \frac{q}{(\text{calor específico da solução})(\text{gramas de solução})} = \frac{323\ J}{(4{,}18\ J/g\text{-}K)(100\ g)} = 0{,}773\ K$$

Um kelvin tem a mesma magnitude que um grau Celsius. (Seção 1.4) Como a temperatura da solução aumenta em 0,773 °C, a temperatura inicial era de 27,0 °C − 0,773 °C = 26,2 °C.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

PROCESSO DE DISSOLUÇÃO (SEÇÃO 13.1) Soluções são formadas quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. A interação de atração das moléculas de solvente com o soluto é chamada de **solvatação**. Quando o solvente é a água, a interação é chamada de **hidratação**. A dissolução de substâncias iônicas em água é promovida pela hidratação dos íons separados pelas moléculas polares da água. A variação global de entalpia na formação de uma solução pode ser positiva ou negativa. A formação da solução é favorecida tanto por uma variação positiva de entropia, que corresponde a um aumento da dispersão dos componentes da solução, quanto por uma variação negativa de entalpia, indicando um processo exotérmico.

SOLUÇÕES SATURADAS E SOLUBILIDADE (SEÇÃO 13.2) O equilíbrio entre uma solução saturada e o soluto não dissolvido é dinâmico; o processo da solução e o processo inverso, a **cristalização**, ocorrem simultaneamente. Em uma solução

em equilíbrio com o soluto não dissolvido, os dois processos ocorrem com velocidades iguais, resultando em uma solução **saturada**. Se houver menos soluto presente que o necessário para saturar a solução, a solução é **insaturada**. Quando a concentração de soluto é maior que o valor da concentração de equilíbrio, a solução é **supersaturada**. Essa é uma condição instável, e a separação de alguns solutos da solução ocorrerá se o processo for iniciado com um cristal semente de soluto. A quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada em qualquer temperatura é a **solubilidade** do soluto naquela temperatura.

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE (SEÇÃO 13.3) A solubilidade de uma substância em outra depende da tendência dos sistemas em ficar mais aleatórios, tornando-se mais dispersos no espaço, e das energias relativas da interações intermoleculares soluto–soluto e solvente–solvente em comparação com as interações soluto–solvente. Solutos polares e iônicos tendem a se dissolver em solventes polares, e solutos apolares, em solventes apolares ("semelhante dissolve semelhante"). Líquidos que se misturam em todas as proporções são **miscíveis**; aqueles que não se dissolvem de maneira significativa em outro são **imiscíveis**. Ligações de hidrogênio entre soluto e solvente geralmente desempenham papel importante na determinação da solubilidade; por exemplo, o etanol e a água, cujas moléculas formam ligações de hidrogênio entre si, são miscíveis. A solubilidade de gases presentes em um líquido é geralmente proporcional à pressão do gás sobre a solução, como expressa a **lei de Henry**: $S_g = kP_g$. A solubilidade da maioria dos solutos sólidos em água costuma crescer com o aumento da temperatura da solução. Em contraste, a solubilidade dos gases em água geralmente diminui com o aumento da temperatura.

EXPRESSANDO A CONCENTRAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO (SEÇÃO 13.4) A concentração da solução pode ser expressa quantitativamente por várias medidas diferentes, incluindo **percentual em massa** [(massa do soluto/massa da solução) × 100], **partes por milhão (ppm)**, **partes por bilhão (ppb)** e fração molar. A concentração em quantidade de matéria, *M*, é definida como mols de soluto por litro de solução; a **molalidade**, *m*, é definida como mols de soluto por quilograma de solvente. Já a concentração em quantidade de matéria pode ser convertida em outras unidades de concentração se a densidade da solução for conhecida.

PROPRIEDADES COLIGATIVAS (SEÇÃO 13.5) Uma propriedade física de uma solução que depende da concentração de partículas de soluto presentes, independentemente da natureza do soluto, é uma **propriedade coligativa**. São exemplos de propriedades coligativas a redução da pressão de vapor, a redução do ponto de congelamento, a elevação do ponto de ebulição e a pressão osmótica. A **lei de Raoult** expressa a redução da pressão de vapor. Uma **solução ideal** obedece à lei de Raoult. Diferenças entre as forças intermoleculares solvente–soluto e as forças intermoleculares solvente–solvente e soluto–soluto fazem com que muitas soluções se desviem do comportamento ideal.

Uma solução com um soluto não volátil possui um ponto de ebulição mais elevado que o solvente puro. A **constante molal de elevação do ponto de ebulição**, K_b, representa a elevação do ponto de ebulição para uma solução 1 *m* de partículas de soluto em comparação ao solvente puro. Da mesma forma, a **constante molal da redução do ponto de congelamento**, K_f, mede a redução do ponto de congelamento de uma solução 1 *m* de partículas de soluto. As variações de temperatura são dadas pelas equações $\Delta T_b = iK_b m$ e $\Delta T_f = -iK_f m$, em que *i* é o **fator de van't Hoff**, que representa a quantidade de partículas do soluto que são separadas pelo solvente. Quando o NaCl é dissolvido em água, dois mols de partículas de soluto são formados por cada mol de sal dissolvido. O ponto de ebulição ou o ponto de congelamento é, portanto, elevado ou reduzido, respectivamente, a cerca de duas vezes o de uma solução não eletrolítica de mesma concentração. Semelhantes considerações se aplicam a outros eletrólitos fortes.

A **osmose** é o movimento das moléculas de solvente através de uma membrana semipermeável de uma solução menos concentrada para uma solução mais concentrada. Esse movimento global do solvente gera uma **pressão osmótica**, Π, que pode ser medida em unidades de pressão de gás, como atm. A pressão osmótica de uma solução é proporcional à concentração em quantidade de matéria da solução: $\Pi = iMRT$. A osmose é um processo muito importante em sistemas vivos, em que as paredes celulares atuam como membranas semipermeáveis, permitindo a passagem de água, mas restringindo a passagem de componentes iônicos e macromoleculares.

COLOIDES (SEÇÃO 13.6) Partículas grandes na escala molecular, mas ainda pequenas o suficiente para permanecer suspensas indefinidamente em um sistema solvente, formam **coloides**, ou **dispersões coloidais**. Coloides formam a linha divisória entre as soluções e as misturas heterogêneas, e apresentam muitas aplicações práticas. Uma propriedade física útil dos coloides, o espalhamento da luz visível, é chamado de **efeito Tyndall**. Os coloides aquosos são classificados como **hidrofílicos** ou **hidrofóbicos**. Coloides hidrofílicos são comuns em organismos vivos, em que grandes agregados moleculares (enzimas, anticorpos) permanecem suspensos por terem muitos grupos atômicos polares, ou carregados, em suas superfícies que interagem com a água. Coloides hidrofóbicos, como gotículas de óleo, podem permanecer suspensos, mediante à adsorção de partículas carregadas em suas superfícies.

Coloides são submetidos ao **movimento browniano** em líquidos, análogo ao movimento tridimensional aleatório das moléculas de gás.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Descrever como as variações de entalpia e entropia afetam a formação da solução (Seção 13.1).
- Descrever a relação entre as forças intermoleculares e a solubilidade, incluindo o uso da regra "semelhante dissolve semelhante" (seções 13.1 e 13.3).
- Descrever o papel do equilíbrio no processo da **dissolução** e a sua relação com a solubilidade de um soluto (Seção 13.2).

- Descrever o efeito da temperatura em relação à solubilidade de sólidos e gases em líquidos (Seção 13.3).
- Descrever a relação entre a pressão parcial de um gás e a sua solubilidade (Seção 13.3).
- Calcular a concentração de uma solução, em termos de concentração em quantidade de matéria, molalidade, fração molar, composição percentual e partes por milhão, sendo capaz de interconverter essas unidades (Seção 13.4).
- Descrever o que é uma propriedade coligativa e explicar a diferença entre os efeitos de não eletrólitos e eletrólitos nas propriedades coligativas (Seção 13.5).
- Calcular a pressão de vapor de um solvente em relação a uma solução (Seção 13.5).
- Calcular a elevação do ponto de ebulição e a redução do ponto de congelamento de uma solução (Seção 13.5).
- Calcular a pressão osmótica de uma solução (Seção 13.5).
- Explicar a diferença entre uma solução e um coloide (Seção 13.6).
- Descrever as semelhanças entre os movimentos das moléculas de gás e os movimentos dos coloides em um líquido (Seção 13.6).

EQUAÇÕES-CHAVE

$$S_g = kP_g$$ [13.4] Lei de Henry, que relaciona a solubilidade do gás à pressão parcial

$$\text{\% em massa do componente} = \frac{\text{massa do componente em solução}}{\text{massa total da solução}} \times 100$$ [13.5] Concentração em percentual de massa

$$\text{ppm de componente} = \frac{\text{massa do componente em solução}}{\text{massa total de solução}} \times 10^6$$ [13.6] Concentração em partes por milhão (ppm)

$$\text{Fração molar do componente} = \frac{\text{quantidade de matéria de componente}}{\text{quantidade de matéria total de todos os componentes}}$$ [13.7] Concentração em fração molar

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{litros de solução}}$$ [13.8] Concentração em quantidade de matéria

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{quilogramas de solvente}}$$ [13.9] Concentração em molalidade

$$P_{\text{solução}} = X_{\text{solvente}} P^{\circ}_{\text{solvente}}$$ [13.10] Lei de Raoult, que calcula a pressão de vapor do solvente em relação a uma solução

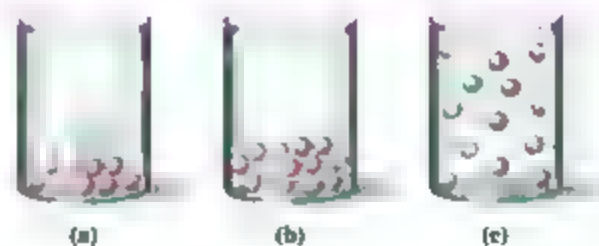
$$\Delta T_e = T_e(\text{solução}) - T_e(\text{solvente}) = iK_e m$$ [13.12] Cálculo da elevação do ponto de ebulição de uma solução

$$\Delta T_c = T_c(\text{solução}) - T_c(\text{solvente}) = -iK_c m$$ [13.13] Cálculo da redução do ponto de congelamento de uma solução

$$\Pi = i\left(\frac{n}{V}\right)RT = iMRT$$ [13.14] Cálculo da pressão osmótica de uma solução

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

13.1 Disponha o conteúdo dos seguintes recipientes em ordem crescente de entropia: [Seção 13.1]

13.2 A figura a seguir mostra a interação de um cátion com moléculas de água vizinhas.

(a) Que átomo da água se associa ao cátion? Explique.

(b) Quais das seguintes afirmações explica o fato de que a interação íon–solvente é maior para o Li^+ do que para o K^+?

a. O Li^+ tem menos massa que o K^+.

b. A energia de ionização do Li é maior que a do K.

c. O Li^+ tem um raio iônico menor que o K^+.

d. O Li tem densidade menor que o K.

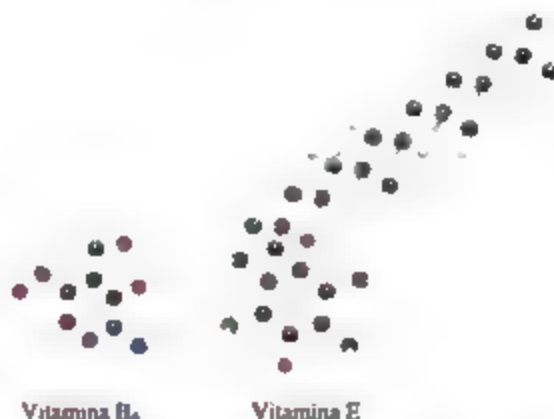
e. O Li reage com a água mais lentamente que o K. [Seção 13.1]

13.3 Considere dois sólidos iônicos, ambos compostos por íons monovalentes, com diferentes energias reticulares. **(a)** Os sólidos terão a mesma solubilidade em água? **(b)** Em caso negativo, qual sólido será mais solúvel em água, o que tem a maior ou a menor energia reticular? Considere que as interações soluto–solvente são iguais em ambos os sólidos. [Seção 13.1]

13.4 Os gases são sempre miscíveis entre si? Explique. [Seção 13.1]

13.5 Qual das seguintes representações é a melhor para uma solução saturada? Explique seu raciocínio. [Seção 13.2]

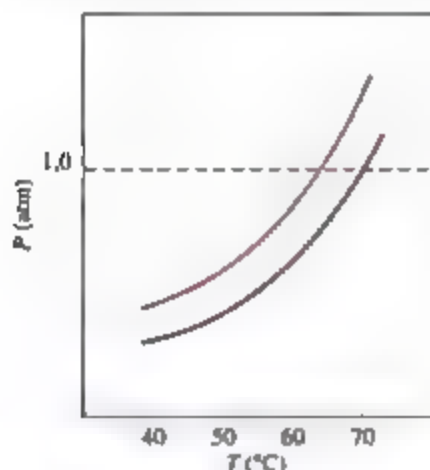
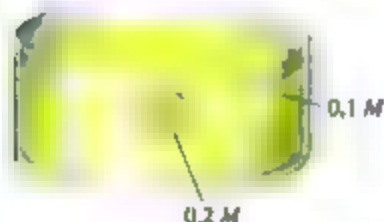
13.6 A solubilidade do Xe em água à pressão de 1 atm e 20 °C é aproximadamente 5×10^{-3} *M*. **(a)** Compare-a com a solubilidade do Ar e do Kr em água (Tabela 13.1). **(b)** Que propriedades de átomos de gases raros explicam a variação da solubilidade? [Seção 13.3]

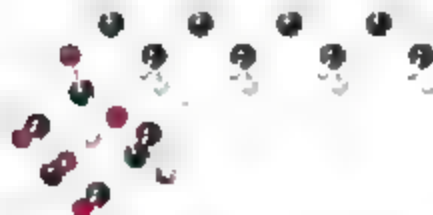
13.7 As estruturas das vitaminas E e B_6 são mostradas a seguir. Determine qual é mais solúvel em água e qual é mais solúvel em gordura. Explique. [Seção 13.3]

13.8 Você separa uma amostra de água que está em contato com o ar e à temperatura ambiente e a coloca sob vácuo. Imediatamente, você observa bolhas saindo da água, mas, depois de algum tempo, as bolhas param de sair. À medida que mais vácuo é aplicado, mais bolhas aparecem. Um amigo diz que as primeiras bolhas eram vapor de água, e que a baixa pressão reduziu o ponto de ebulição da água, fazendo com que a água fervesse. Outro amigo explica que as primeiras bolhas eram moléculas dos gases atmosféricos (oxigênio, nitrogênio etc.) que foram dissolvidas na água. Qual amigo está correto? O que, afinal, é responsável pelo segundo lote de bolhas? [Seção 13.4]

13.9 A figura a seguir mostra dois balões volumétricos idênticos com a mesma solução a duas temperaturas.

(a) A concentração em quantidade de matéria da solução se altera com a variação de temperatura? Explique.

(b) A molalidade da solução se altera com a variação de temperatura? Explique. [Seção 13.4]

13.10 Esta porção de um diagrama de fases mostra as curvas de pressão de vapor de um solvente volátil e de uma solução do mesmo solvente contendo um soluto não volátil. (a) Qual linha representa a solução? (b) Quais são os pontos de ebulição normal do solvente e da solução? [Seção 13.5]

13.11 Imagine que você tenha um balão feito de alguma membrana semipermeável altamente flexível. O balão é preenchido completamente com uma solução 0,2 *M* de algum soluto e é submerso em uma solução 0,1 *M* do mesmo soluto:

Inicialmente, o volume de solução no balão é 0,25 L. Considerando que o volume externo à membrana semipermeável é grande, como mostra a ilustração, o que se espera do volume da solução no interior do balão, uma vez que o sistema atingiu o equilíbrio por meio de osmose? [Seção 13.5]

13.12 A molécula do *n*-octilglicosídeo, mostrada a seguir, é bastante utilizada na investigação bioquímica, como um detergente não iônico para "solubilizar" grandes moléculas de proteínas hidrofóbicas. Quais características dessa molécula são importantes para o seu uso dessa forma? [Seção 13.6]

PROCESSO DE DISSOLUÇÃO (SEÇÃO 13.1)

13.13 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa:

(a) Um soluto vai se dissolver em um solvente caso as interações soluto–soluto sejam mais fortes que as interações soluto–solvente.

(b) Ao produzir uma solução, a entalpia da mistura é sempre um número positivo.

(c) O aumento na entropia favorece a mistura.

13.14 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa: (a) O NaCl se dissolve em água, mas não em benzeno (C_6H_6), porque o benzeno é mais denso que a água. (b) O NaCl se dissolve em água, mas não em benzeno, porque a água tem um momento de dipolo grande e o benzeno tem momento de dipolo igual a zero. (c) O NaCl se dissolve em água, mas não em benzeno, porque as interações água–íon são mais fortes do que as interações benzeno–íon.

13.15 Indique o tipo de interação soluto–solvente (Seção 11.2) que deve ser mais importante em cada uma das seguintes soluções: (a) CCl_4 em benzeno (C_6H_6), (b) metanol (CH_3OH) em água, (c) KBr em água, (d) HCl em acetonitrila (CH_3CN).

13.16 Indique o principal tipo de interação soluto–solvente em cada uma das seguintes soluções e classifique as soluções em ordem crescente de magnitude da interação soluto–solvente: (a) KCl em água, (b) CH_2Cl_2 em benzeno (C_6H_6), (c) metanol (CH_3OH) em água.

13.17 Um composto iônico tem uma ΔH_{sol} bastante negativa na água. (a) Você espera que ele seja muito solúvel ou quase insolúvel em água? (b) Qual dos termos você acredita que seja o mais negativo: $\Delta H_{solvente}$, ΔH_{soluto} ou ΔH_{mis}?

13.18 Quando o cloreto de amônio é dissolvido em água, a solução torna-se mais fria. (a) O processo de dissolução é exotérmico ou endotérmico? (b) Por que a solução se forma?

13.19 (a) Na Equação 13.1, quais termos de entalpia para dissolver um sólido iônico corresponderiam à energia reticular? (b) Qual termo de energia nessa equação é sempre exotérmico?

13.20 Para a dissolução de LiCl em água, ΔH_{sol} = −37 kJ/mol. Que termo você acredita que seja o mais negativo: $\Delta H_{solvente}$, ΔH_{soluto} ou ΔH_{mis}?

13.21 Dois líquidos orgânicos apolares, hexano (C_6H_{14}) e heptano (C_7H_{16}), são misturados. (a) Você acha que ΔH_{sol} é um número positivo grande, um número negativo grande ou está próximo de zero? Explique. (b) O hexano e o heptano são miscíveis entre si em todas as proporções. Na preparação de uma solução com eles, a entropia do sistema aumenta, diminui, ou está próxima de zero, em comparação aos líquidos puros separados?

13.22 A entalpia de solução do KBr em água é aproximadamente +198 kJ/mol. No entanto, a solubilidade em água do KBr é relativamente alta. Por que o processo de solução ocorre mesmo sendo endotérmico?

SOLUÇÕES SATURADAS; FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE (SEÇÕES 13.2 E 13.3)

13.23 A solubilidade do $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ em água é de 208 g por 100 g de água a 15 °C. Uma solução de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ em água a 35 °C é formada mediante a dissolução de 324 g em 100 g de água. Quando essa solução é lentamente resfriada até 15 °C, não há formação de precipitado. (a) Que termo descreve essa solução? (b) Que medida você pode tomar para iniciar a cristalização? Utilize processos em nível molecular para explicar como funciona o procedimento sugerido.

13.24 A solubilidade do $MnSO_4 \cdot H_2O$ em água a 20 °C é de 70 g por 100 mL de água. (a) Uma solução de $MnSO_4 \cdot H_2O$ 1,22 *M* em água a 20 °C é saturada, supersaturada ou insaturada? (b) Dada uma solução de $MnSO_4 \cdot H_2O$ de concentração desconhecida, que experimento você pode executar para determinar se a nova solução é saturada, supersaturada ou insaturada?

13.25 Consultando a Figura 13.15, determine se a adição de 40,0 g de cada um dos seguintes sólidos iônicos em 100 g de água a 40 °C vai conduzir a uma solução saturada: (a) $NaNO_3$, (b) KCl, (c) $K_2Cr_2O_7$, (d) $Pb(NO_3)_2$.

13.26 Consultando a Figura 13.15, determine a massa de cada um dos seguintes sais necessária para formar uma solução saturada em 250 g de água a 30 °C: (a) $KClO_3$, (b) $Pb(NO_3)_2$, (c) $Ce_2(SO_4)_3$.

13.27 Considere a água e o glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$. (a) Você acredita que eles são miscíveis em todas as proporções? Explique. (b) Liste as interações intermoleculares que ocorrem entre uma molécula de água e uma molécula de glicerol.

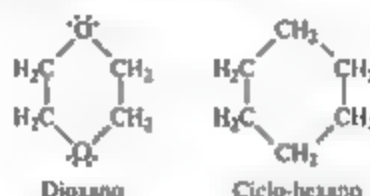
13.28 O óleo e a água são imiscíveis. Qual é a razão mais provável para isso? (a) Moléculas de óleo são mais densas que a água. (b) Moléculas de óleo são compostas, principalmente, de carbono e hidrogênio. (c) Moléculas de óleo têm massas molares mais elevadas que a água. (d) Moléculas de óleo têm pressões de vapor mais elevadas que a água. (e) Moléculas de óleo têm pontos de ebulição mais elevados que a água.

13.29 Solventes laboratoriais comuns incluem a acetona (CH_3COCH_3), o metanol (CH_3OH), o tolueno ($C_6H_5CH_3$) e a água. Qual desses é o melhor solvente para solutos apolares?

13.30 Você acha que a alanina (um aminoácido) é mais solúvel em água ou no hexano? Explique.

Alanina

13.31 (a) Você acha que o ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, é mais solúvel em água ou em tetracloreto de carbono? Explique. (b) Você acha que o ciclo-hexano ou o dioxano é mais solúvel em água? Explique.

Dioxano Ciclo-hexano

13.32 O ibuprofeno, bastante utilizado como analgésico, tem solubilidade limitada em água, inferior a 1 mg/mL. Que parte da estrutura da molécula (cinza, branca, vermelha) contribui para a sua solubilidade em água? Que parte da molécula (cinza, branca, vermelha) contribui para a sua insolubilidade em água?

Ibuprofeno

13.33 Qual das seguintes substâncias em cada par é a mais solúvel em hexano, C_6H_{14}: (a) CCl_4 ou $CaCl_2$, (b) benzeno (C_6H_6) ou glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$, (c) ácido octanoico, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, ou ácido acético, CH_3COOH? Explique sua resposta para cada caso.

13.34 Qual das seguintes opções em cada par é solúvel em água: (a) ciclo-hexano (C_6H_{12}) ou glicose ($C_6H_{12}O_6$), (b) ácido propiônico (CH_3CH_2COOH) ou propionato de sódio (CH_3CH_2COONa), (c) HCl ou cloreto de etila (CH_3CH_2Cl)? Explique sua resposta para cada caso.

13.35 (a) Explique por que bebidas gaseificadas devem ser armazenadas em recipientes hermeticamente fechados. (b) Uma vez que a bebida foi aberta, por que ela mantém mais gaseificação quando refrigerada do que à temperatura ambiente?

13.36 Explique por que a pressão afeta substancialmente a solubilidade do O_2 em água, mas tem pouco efeito sobre a solubilidade do NaCl em água.

13.37 A constante da lei de Henry para o gás hélio em água a 30 °C é de $3{,}7 \times 10^{-4}$ *M*/atm e a constante para o N_2 a 30 °C é $6{,}0 \times 10^{-4}$ *M*/atm. Se os dois gases estão presentes sob 1,5 atm de pressão, calcule a solubilidade de cada gás.

13.38 A pressão parcial do O_2 no ar atmosférico no nível do mar é de 0,21 atm. Utilizando os dados da Tabela 13.1, junto com a lei de Henry, calcule a concentração molar de O_2 na superfície da água de um lago nas montanhas saturado com ar a 20 °C e pressão atmosférica de 650 torr.

CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES (SEÇÃO 13.4)

13.39 (a) Calcule a percentagem em massa de Na_2SO_4 em uma solução que contém 10,6 g de Na_2SO_4 em 483 g de água. (b) Um minério contém 2,86 g de prata por tonelada. Qual é a concentração da prata em ppm?

13.40 (a) Qual é a percentagem de massa de iodo em uma solução que contém 0,035 mol de I_2 em 125 g de CCl_4? (b) A água do mar contém 0,0079 g de Sr^{2+} por quilograma de água. Qual é a concentração de Sr^{2+} em ppm?

13.41 Uma solução é feita com 14,6 g de CH_3OH em 184 g de H_2O. Calcule (a) a fração molar de CH_3OH, (b) o percentual em massa do CH_3OH, (c) a molalidade do CH_3OH.

13.42 Uma solução é feita com 20,8 g de fenol em (C_6H_5OH) 425 g de etanol (CH_3CH_2OH). Calcule (a) a fração molar do fenol, (b) o percentual em massa do fenol, (c) a molalidade do fenol.

13.43 Calcule a concentração em quantidade de matéria das seguintes soluções aquosas: (a) 0,540 g de $Mg(NO_3)_2$ em 250,0 mL de solução, (b) 22,4 g de $LiClO_4 \cdot 3\ H_2O$ em 125 mL de solução, (c) 25,0 ml de HNO_3 3,50 *M* diluído para 0,250 L.

13.44 Qual é a concentração em quantidade de matéria de cada uma das seguintes soluções: (a) 15,0 g de $Al_2(SO_4)_3$ em 0,250 mL de solução, (b) 5,25 g de $Mn(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ em 175 mL de solução, (c) 35,0 mL de H_2SO_4 9,00 *M* diluído para 0,500 L?

13.45 Calcule a molalidade de cada uma das seguintes soluções: (a) 8,66 g de benzeno (C_6H_6) dissolvidos em 23,6 g de tetracloreto de carbono (CCl_4), (b) 4,80 g de NaCl dissolvidos em 0,350 L de água.

13.46 (a) Qual é a molalidade de uma solução formada mediante a dissolução de 1,12 mol de KCl em 16,0 mol de água? (b) Quantos gramas de enxofre (S_8) devem ser dissolvidos em 100,0 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) para preparar uma solução 0,12 *m*?

13.47 Uma solução de ácido sulfúrico com 571,6 g de H_2SO_4 por litro de solução tem densidade de 1,329 g/cm³. Calcule (a) o percentual de massa, (b) a fração molar, (c) a molalidade, (d) a concentração em quantidade de matéria do H_2SO_4 nessa solução.

13.48 O ácido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$) é uma vitamina solúvel em água. Uma solução que contém 80,5 g de ácido ascórbico dissolvidos em 210 g de água tem densidade de 1,22 g/mL a 55 °C. Calcule (a) o percentual de massa, (b) a fração molar, (c) a molalidade, (d) a concentração em quantidade de matéria do ácido ascórbico nessa solução.

13.49 A densidade da acetonitrila (CH_3CN) é 0,786 g/mL e a do metanol (CH_3OH), 0,791 g/mL. Uma solução é preparada mediante a dissolução de 22,5 mL de CH_3OH em 98,7 mL de CH_3CN. (a) Qual é a fração molar de metanol na solução? (b) Qual é a molalidade da solução? (c) Partindo do princípio de que os volumes são aditivos, qual é a concentração em quantidade de matéria do CH_3OH na solução?

13.50 A densidade do tolueno (C_7H_8) é 0,867 g/mL, e a do tiofeno (C_4H_4S), 1,065 g/mL. Uma solução é preparada mediante a dissolução de 8,10 g de tiofeno em 250,0 mL de tolueno. (a) Calcule a fração molar de tiofeno na solução. (b) Calcule a concentração em quantidade de matéria do tiofeno na solução. (c) Partindo do princípio de que os volumes de soluto e solvente são aditivos, qual é a concentração em quantidade de matéria do tiofeno na solução?

13.51 Calcule a quantidade de matéria em mols de soluto presente em cada uma das seguintes soluções aquosas: (a) 600 mL de $SrBr_2$ 0,250 *M*, (b) 86,4 g de KCl 0,180 *m*, (c) 124,0 g de uma solução com 6,45% de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em massa.

13.52 Calcule a quantidade de matéria em mols de soluto presente em cada uma das seguintes soluções: (a) 255 mL de $HNO_3(aq)$ 1,50 *M*, (b) 50,0 mg de uma solução aquosa de NaCl 1,50 *m*, (c) 75,0 g de uma solução aquosa com 1,50% em massa de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

13.53 Descreva como você prepararia cada uma das seguintes soluções aquosas, começando com KBr sólido: (a) 0,75 L de KBr $1{,}5 \times 10^{-2}$ *M*, (b) 125 g de KBr 0,180 *m*, (c) 1,85 L de uma solução com 12,0% em massa de KBr (a densidade da solução é 1,10 g/mL), (d) uma solução de KBr 0,150 *M* que contém apenas a quantidade de KBr

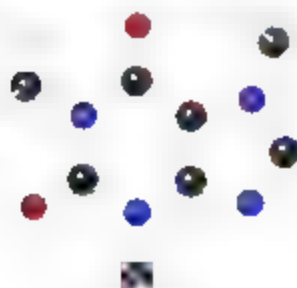
suficiente para precipitar 16,0 g de AgBr a partir de uma solução com 0,480 mol de $AgNO_3$.

13.54 Descreva como você prepararia cada uma das seguintes soluções aquosas. (a) 1,50 L de uma solução de $(NH_4)_2SO_4$ 0,110 *M*, partindo do $(NH_4)_2SO_4$ sólido; (b) 225 g de uma solução Na_2CO_3 0,65 *m*, partindo do soluto sólido; (c) 1,20 L de uma solução com 15,0% em massa de $Pb(NO_3)_2$ (a densidade da solução é 1,16 g/mL), partindo do soluto sólido; (d) uma solução de HCl 0,50 *M* que neutralizaria cerca de 5,5 g de $Ba(OH)_2$, partindo de HCl 6,0 *M*.

13.55 O ácido nítrico aquoso comercial tem densidade de 1,42 g/mL e é 16 *M*. Calcule o percentual em massa do HNO_3 na solução.

13.56 A amônia aquosa concentrada comercial tem 28% de NH_3 em massa, e densidade de 0,90 g/mL. Qual é a concentração em quantidade de matéria dessa solução?

13.57 O latão é uma liga de substituição que consiste em uma solução de cobre e zinco. Um exemplo particular de bronze vermelho com 80,0% de Cu e 20,0% de Zn em massa tem densidade de 8.750 kg/m^3. (a) Qual é a molalidade do Zn na solução sólida? (b) Qual é a concentração em quantidade de matéria do Zn na solução?

13.58 A cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) é um estimulante encontrado no café e no chá. Se uma solução de cafeína no solvente clorofórmio ($CHCl_3$) tem concentração de 0,0500 *m*, calcule (a) o percentual de cafeína, em massa, (b) a fração molar de cafeína na solução.

Cafeína

13.59 Durante o ciclo de respiração de uma pessoa normal, a concentração de CO_2 no ar expirado sobe a um pico de 4,6% em volume. (a) Calcule a pressão parcial do CO_2 no ar expirado em seu pico, considerando 1 atm de pressão e temperatura corporal de 37 °C. (b) Qual é a concentração em quantidade de matéria do CO_2 no ar expirado em seu pico, assumindo uma temperatura corporal de 37 °C?

13.60 Respirar ar atmosférico contendo 4,0% em volume de CO_2 por certo tempo faz com que a respiração fique ofegante, causa dor de cabeça latejante e náuseas, entre outros sintomas. Qual é a concentração de CO_2 no ar nessas condições em termos de: (a) percentagem de mols, (b) concentração em quantidade de matéria, considerando 1 atm de pressão e temperatura corporal de 37 °C?

PROPRIEDADES COLIGATIVAS (SEÇÃO 13.5)

13.61 Você prepara uma solução com um soluto não volátil e um solvente líquido. Indique se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa. (a) O ponto de congelamento da solução é maior que o do solvente puro. (b) O ponto de congelamento da solução é inferior ao do solvente puro. (c) O ponto de ebulição da solução é maior que o do solvente puro. (d) O ponto de ebulição da solução é inferior ao do solvente puro.

13.62 Você prepara uma solução com um soluto não volátil e um solvente líquido. Indique se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa. (a) O ponto de congelamento da solução não é alterado com a adição do solvente. (b) O sólido que se forma à medida que a solução congela é quase soluto puro. (c) O ponto de congelamento da solução é independente da concentração do soluto. (d) O ponto de ebulição da solução aumenta proporcionalmente à concentração do soluto. (e) A qualquer temperatura, a pressão de vapor do solvente em relação à solução é inferior à do solvente puro.

13.63 Considere duas soluções, uma formada mediante a adição de 10 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) a 1 L de água, e a outra formada mediante a adição de 10 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 1 L de água. Calcule a pressão de vapor para cada solução a 20 °C, a pressão de vapor da água pura a essa temperatura é 17,5 torr.

13.64 (a) O que é uma *solução ideal*? (b) A pressão de vapor da água pura a 60 °C é 149 torr. A pressão do vapor de água sobre uma solução a 60 °C, que contém a mesma quantidade de matéria em mols de água e etilenoglicol (um soluto não volátil) é 67 torr. Essa solução é ideal, de acordo com a lei de Raoult? Explique.

13.65 (a) Calcule a pressão do vapor de água sobre uma solução preparada mediante a adição de 22,5 g de lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 200,0 g de água a 338 K. (Dados de pressão de vapor de água são fornecidos no Apêndice B.) (b) Calcule a massa de propilenoglicol ($C_3H_8O_2$) que deve ser adicionada a 0,340 kg de água para reduzir a pressão de vapor em 2,88 torr a 40 °C.

13.66 (a) Calcule a pressão de vapor da água em relação a uma solução preparada mediante a dissolução de 28,5 g de glicerina ($C_3H_8O_3$) em 125 g de água a 343 K. (A pressão de vapor da água é dada no

Apêndice B) (b) Calcule a massa de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) que deve ser adicionada a 1,00 kg de etanol (C_2H_5OH) para reduzir sua pressão de vapor em 10,0 torr a 35 °C. A pressão de vapor de etanol puro a 35 °C é $1,00 \times 10^2$ torr.

[13.67] A 63,5 °C, a pressão de vapor da H_2O é 175 torr, e do etanol (C_2H_5OH), 400 torr. Uma solução é feita mediante a mistura de volumes iguais de H_2O e C_2H_5OH. (**a**) Qual é a fração molar de etanol na solução? (**b**) Assumindo que o comportamento da solução é ideal, qual é a pressão de vapor da solução a 63,5 °C? (**c**) Qual é a fração molar de etanol no vapor sobre a solução?

[13.68] A 20 °C, a pressão de vapor do benzeno (C_6H_6) é 75 torr e do tolueno (C_7H_8), 22 torr. Considere que o benzeno e o tolueno formam uma solução ideal. (**a**) Qual é a composição em fração molar de uma solução com uma pressão de vapor de 35 torr a 20 °C? (**b**) Qual é a fração molar do benzeno no vapor sobre a solução descrita no item (a)?

13.69 (**a**) Uma solução aquosa de NaCl 0,10 *m* tem um ponto de ebulição maior, menor ou igual ao ponto de ebulição de uma solução aquosa de $C_6H_{12}O_6$ 0,10 *m*? (**b**) O ponto de ebulição experimental da solução de NaCl é menor que o calculado, considerando-se que o NaCl está completamente dissociado na solução. Por que isso acontece?

13.70 Organize as seguintes soluções aquosas, cada uma com 10% em massa de soluto, em ordem crescente de ponto de ebulição: glicose ($C_6H_{12}O_6$), sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), nitrato de sódio ($NaNO_3$).

13.71 Liste as seguintes soluções aquosas em ordem crescente de ponto de ebulição: glicose 0,120 *m*, LiBr 0,050 *m*, $Zn(NO_3)_2$ 0,050 *m*.

13.72 Liste as seguinte soluções aquosas em ordem decrescente de ponto de congelamento: glicerina ($C_3H_8O_3$) 0,040 *m*, KBr 0,020 *m*, fenol (C_6H_5OH) 0,030 *m*.

13.73 Com base no dados da Tabela 13.3, calcule os pontos de ebulição e de congelamento de cada uma das seguintes soluções: (**a**) glicerol ($C_3H_8O_3$) 0,22 *m* em etanol, (**b**) 0,240 mol de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 2,45 mols de clorofórmio, (**c**) 1,50 g de NaCl em 0,250 kg de água, (**d**) 2,04 g de KBr e 4,82 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 188 g de água.

13.74 Com base nos dados da Tabela 13.3, calcule os pontos de congelamento e de ebulição de cada uma das seguintes soluções: (**a**) glicose 0,25 *m* em etanol, (**b**) 20,0 g de decano, $C_{10}H_{22}$, em 50,0 g de $CHCl_3$; (**c**) 3,50 g de NaOH em 175 g de água, (**d**) 0,45 mol de etilenoglicol e 0,15 mol de KBr em 150 g de H_2O.

13.75 Quantos gramas de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) devem ser adicionados a 1,00 kg de água para produzir uma solução que congela a −5,00 °C?

13.76 Qual é o ponto de congelamento de uma solução aquosa que entra em ebulição a 105,0 °C?

13.77 Qual é a pressão osmótica formada mediante a dissolução de 44,2 mg de aspirina ($C_9H_8O_4$) em 0,358 L de água a 25 °C?

13.78 A água do mar contém 3,4 g de sais por cada litro de solução. Considerando que o soluto consiste inteiramente em NaCl (de fato, mais de 90% do sal é NaCl), calcule a pressão osmótica da água do mar a 20 °C

13.79 A adrenalina é o hormônio que provoca a liberação de moléculas de glicose extras em momentos de estresse ou de urgência. Uma solução de 0,64 g de adrenalina em 36,0 g de CCl_4 eleva o ponto de ebulição em 0,49 °C. Calcule a massa molar aproximada de adrenalina com base nesses dados.

Adrenalina

13.80 O álcool laurílico é obtido a partir de óleo de coco e utilizado para fazer detergentes. Uma solução de 5,00 g de álcool laurílico em 0,100 kg de benzeno congela a 4,1 °C. Qual é a massa molar de álcool laurílico com base nesses dados?

13.81 A lisozima é uma enzima que quebra paredes celulares bacterianas. Uma solução com 0,150 g dessa enzima em 210 mL tem pressão osmótica de 0,953 torr a 25 °C. Qual é a massa molar da lisozima?

13.82 Uma solução aquosa diluída de um composto orgânico solúvel em água é formado mediante a dissolução de 2,35 g do composto em água para formar 0,250 L de solução. A solução resultante tem pressão osmótica de 0,605 atm a 25 °C. Supondo que o composto orgânico é um não eletrólito, qual é sua massa molar?

[13.83] Verificou-se que a pressão osmótica de uma solução aquosa de $CaCl_2$ 0,010 *M* é 0,674 atm a 25 °C. (**a**) Calcule o fator de van't Hoff, *i*, para a solução. (**b**) Como você acha que o valor de *i* será alterado à medida que a solução se torna mais concentrada. Explique.

[13.84] Com base nos dados apresentados na Tabela 13.4, qual solução teria a maior redução do ponto de congelamento: uma solução de NaCl 0,030 *m* ou uma solução de K_2SO_4 0,020 *m*? Como você explica o desvio do comportamento ideal e as diferenças observadas entre os dois sais?

COLOIDES (SEÇÃO 13.6)

13.85 (a) Existem coloides compostos apenas por gases? Por que sim ou por que não? (b) Em 1850, Michael Faraday preparou coloides vermelho-rubi de nanopartículas de ouro na água que são estáveis até hoje. Esses coloides coloridos são semelhantes a soluções. Que (quais) experimento(s) você poderia fazer para determinar se uma preparação colorida é uma solução ou um coloide?

13.86 Escolha a melhor resposta: uma dispersão coloidal de um líquido em outro é chamada de (a) gel, (b) emulsão, (c) espuma, ou (d) aerossol.

13.87 Um "agente emulsificante" é um composto que ajuda a estabilizar um coloide hidrofóbico em um solvente hidrofílico (ou um coloide hidrofílico em um solvente hidrofóbico). Qual das seguintes opções é o melhor agente emulsificante? (a) CH_3COOH, (b) $CH_3CH_2CH_2COOH$, (c) $CH_3(CH_2)_{11}COOH$, (d) $CH_3(CH_2)_{11}COONa$.

13.88 Aerossóis são componentes importantes da atmosfera. A presença de aerossóis na atmosfera aumenta ou diminui a quantidade de luz solar que chega à superfície da terra, em comparação a uma atmosfera "livre de aerossóis"? Explique seu raciocínio.

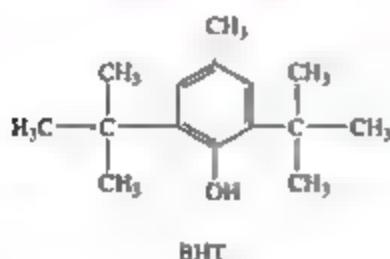
[13.89] As proteínas podem precipitar em solução aquosa mediante a adição de um eletrólito; esse processo é chamado de *salting out* da proteína. (a) Você acredita que todas as proteínas seriam precipitadas em uma mesma proporção pela mesma concentração do mesmo eletrólito? (b) Se uma proteína sofrer *salting out*, as interações entre as proteínas serão mais fortes ou mais fracas do que eram antes de o eletrólito ter sido adicionado? (c) Um amigo seu, que está tendo aulas de bioquímica, diz que o *salting out* funciona porque a água de hidratação que circunda a proteína acaba preferindo circundar o eletrólito quando ele é adicionado; portanto, a camada de hidratação da proteína é arrancada, resultando na precipitação da proteína. Outro amigo da mesma classe de bioquímica explica que o *salting out* funciona porque os íons adicionados adsorvem fortemente à proteína, formando pares de íons na sua superfície, o que acaba dando a ela uma carga líquida nula em meio aquoso; por conseguinte, ela precipita. Discuta essas duas hipóteses. Que tipo de medida você precisa tomar para diferenciar essas duas hipóteses?

13.90 Explique como (a) um sabão como o estearato de sódio estabiliza uma dispersão coloidal de gotas de óleo em água; (b) o leite coalha com a adição de um ácido.

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

13.91 O hidroxitolueno butilado (BHT, do inglês *butylated hydroxytoluene*) tem a seguinte estrutura molecular:

CH_3; CH_3; CH_3; H_3C—C; C—CH_3; CH_3; OH; CH_3

BHT

Ele é bastante utilizado como conservante em diversos alimentos, como cereais secos. Com base em sua estrutura, você acha que o BHT é mais solúvel em água ou no hexano (C_6H_{14})? Explique.

13.92 Uma solução saturada de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é preparada mediante a dissolução de açúcar de mesa em excesso, em um frasco com água. Cinquenta gramas de cristais de sacarose não dissolvidos ficaram na parte inferior do frasco em contato com a solução saturada. O frasco é vedado e deixado de lado por enquanto. Um ano depois, há um único cristal grande com massa de 50 g no fundo do frasco. Explique como esse experimento comprova que há um equilíbrio dinâmico entre a solução saturada e o soluto não dissolvido.

13.93 A maioria dos peixes precisa de pelo menos 4 ppm de O_2 dissolvido em água para sobreviver. (a) Qual é a concentração em mol/L? (b) Que pressão parcial de O_2 acima da água é necessária para obter 4 ppm de O_2 em água a 10 °C? (A constante da lei de Henry para o O_2 a essa temperatura é $1{,}71 \times 10^{-3}$ mol/L-atm.)

13.94 A presença do gás radônio (Rn) radioativo em água de poço apresenta um possível risco para a saúde em algumas regiões dos Estados Unidos. (a) Considerando que a solubilidade do radônio em água com pressão de gás de 1 atm sobre ela a 30 °C é $7{,}27 \times 10^{-3}$ *M*, qual é a constante da lei de Henry para o radônio na água a essa temperatura? (b) Uma amostra composta por vários gases contém fração molar de $3{,}5 \times 10^{-6}$ de radônio.

Esse gás, a uma pressão total de 32 atm, é agitado com água a 30 °C. Calcule a concentração molar do radônio na água.

13.95 A glicose é responsável por aproximadamente 0,10% da massa do sangue humano. Calcule essa concentração em (a) ppm, (b) molalidade. (c) Qual informação adicional você precisa para determinar a concentração em quantidade de matéria da solução?

13.96 Tem sido relatado que a concentração de ouro na água do mar fica entre 5 e 50 ppt (partes por trilhão). Supondo que a água do mar contém 13 ppt de ouro, calcule a quantidade de gramas de ouro contido em $1{,}0 \times 10^3$ gal. de água do mar.

13.97 A concentração máxima permitida de chumbo na água potável é 9,0 ppb. (a) Calcule a concentração em quantidade de matéria de chumbo em uma solução com 9,0 ppb. (b) Quantos gramas de chumbo há em uma piscina com 9,0 ppb de chumbo em 60 m^3 de água?

13.98 A acetonitrila (CH_3CN) é um solvente orgânico polar que dissolve uma vasta gama de solutos, incluindo diversos sais. A densidade de uma solução de LiBr 1,80 *M* em acetonitrila é 0,826 g/cm^3. Calcule a concentração da solução em (a) molalidade, (b) fração molar de LiBr, (c) percentual de massa de CH_3CN.

13.99 Um produto utilizado para acender o fogo que aquece *réchauds* é composto por uma mistura homogênea de etanol (C_2H_5OH) e parafina, que apresenta uma fórmula média de $C_{24}H_{50}$. Que massa de C_2H_5OH deve ser adicionada a 620 kg de parafina para produzir 8 torr de pressão de vapor de etanol a 35 °C? A pressão de vapor do etanol puro a 35 °C é 100 torr.

13.100 Uma solução contém 0,115 mol de H_2O e um número desconhecido de mols de cloreto de sódio. A pressão de vapor da solução a 30 °C é 25,7 torr. A pressão de vapor de água pura a essa temperatura é 31,8 torr. Calcule o número de gramas de cloreto de sódio na solução. (*Dica*: lembre-se de que o cloreto de sódio é um eletrólito forte.)

[13.101] Dois béqueres são colocados dentro de uma caixa fechada a 25 °C. Um béquer contém 30,0 mL de uma solução aquosa 0,050 *M* de um não eletrólito não volátil. A outra taça contém 30,0 mL de uma solução aquosa de NaCl 0,035 *M*. O vapor de água das duas soluções atinge o equilíbrio. (a) Em qual béquer o nível da solução aumenta, e em qual ele diminui? (b) Quais são os volumes nos dois béqueres quando o equilíbrio é atingido, assumindo um comportamento ideal?

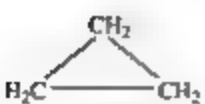
13.102 O proprietário de um carro que não entende de química precisa colocar anticongelante no radiador. As instruções recomendam uma mistura de 30% de etilenoglicol e 70% de água. Pensando que vai melhorar sua proteção, ele usa etilenoglicol puro, que é um líquido à temperatura ambiente. Ele fica triste ao descobrir que a solução não oferece tanta proteção quanto ele esperava. O etilenoglicol puro congela em seu radiador em um dia muito frio, enquanto seu vizinho, que utilizou a mistura 30/70, não tem nenhum problema. Sugira uma explicação.

13.103 Calcule o ponto de congelamento de uma solução aquosa de K_2SO_4 0,100 *m*, (a) ignorando atrações interiônicas, e (b) considerando as atrações interiônicas e usando o fator de van't Hoff (Tabela 13.4).

13.104 O dissulfeto de carbono (CS_2) entra em ebulição a 46,30 °C e tem densidade de 1,261 g/mL. (a) Quando 0,250 mol de um soluto não dissociante é dissolvido em 400,0 mL de CS_2, a solução entra em ebulição a 47,46 °C. Qual é a constante molal da elevação do ponto de ebulição para o CS_2? (b) Quando a 5,39 g de um não dissociante desconhecido são dissolvidos em 50,0 mL de CS_2, a solução entra em ebulição a 47,08 °C. Qual é a massa molecular da substância desconhecida?

[13.105] Um sal de lítio usado na graxa lubrificante tem a fórmula $LiC_nH_{2n+1}O_2$. O sal é solúvel em água na proporção de 0,036 g por 100 g de água a 25 °C. Verificou-se que a pressão osmótica dessa solução é 57,1 torr. Assumindo que a molalidade e a concentração em quantidade de matéria de uma solução diluída como essa são iguais e que o sal de lítio é completamente dissociado na solução, determine um valor apropriado de *n* na fórmula para o sal.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

13.106 Fluorocarbonos (compostos com carbono e flúor) eram, até recentemente, utilizados como refrigerantes. Os compostos listados na tabela a seguir são gases a 25 °C, e a solubilidade deles na água a 25 °C e 1 atm de pressão de fluorocarbono são dadas como percentuais de massa. (a) Para cada fluorocarbono, calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução saturada. (b) Explique por que a concentração em quantidade de matéria de cada uma das soluções deve ser muito

próxima numericamente à molalidade. (c) Com base em suas estruturas moleculares, explique as diferenças de solubilidade dos quatro fluorocarbonos. (d) Calcule a constante da lei de Henry a 25 °C para o $CHClF_2$ e compare sua magnitude à do N_2 ($6{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L-atm). Proponha uma razão para a diferença de magnitude.

Fluorcarboneto	Solubilidade (% de massa)
CF_4	0,0015
$CClF_3$	0,009
CCl_2F_2	0,028
$CHClF_2$	0,30

[13.107] À temperatura corporal normal (37 °C), a solubilidade do N_2 em água à pressão atmosférica padrão (1,0 atm) é 0,015 g/L. O ar tem aproximadamente 78 mol% de N_2. (a) Calcule a quantidade de matéria em mols de N_2 dissolvida por litro de sangue, considerando que o sangue é uma solução aquosa simples. (b) A uma profundidade de 100 pés de água, a pressão externa é 4,0 atm. Qual é a solubilidade do N_2 do ar no sangue a essa pressão? (c) Se um mergulhador vem à tona de repente, partindo dessa profundidade, quantos mililitros de gás N_2, sob a forma de pequenas bolhas, são liberados na corrente sanguínea por litro de sangue?

[13.108] Considere os seguintes valores para entalpia de vaporização (kJ/mol) de várias substâncias orgânicas:

$CH_3C(=O)-H$ 30,4
Acetaldeído

H_2C-CH_2 (ligados por O) 28,5
Óxido de etileno

$CH_3C(=O)CH_3$ 32,0
Acetona

H_2C-CH_2 (ligados por CH_2) 24,7
Ciclopropano

(a) Explique as variações nos calores de vaporização dessas substâncias, considerando suas forças intermoleculares relativas. (b) Como você espera que a solubilidade dessas substâncias varie no hexano como solvente? E no etanol? Caso seja necessário, use forças moleculares, como ligações de hidrogênio, para justificar as suas respostas.

[13.109] Um livro-texto sobre termodinâmica química afirma: "O calor da solução representa a diferença entre a energia reticular do sólido cristalino e a energia de solvatação dos íons gasosos". (a) Faça um diagrama de energia simples para ilustrar essa afirmação. (b) Um sal como o NaBr é insolúvel na maioria dos solventes polares não aquosos como a acetonitrila (CH_3CN) ou o nitrometano (CH_3NO_2), mas sais com cátions grandes, como o brometo de tetrametilamônia [$(CH_3)_4NBr$], geralmente são mais solúveis. Use o ciclo termoquímico que você fez no item (a) e os fatores que determinam a energia reticular (Seção 8.2) para explicar esse fato.

13.110 (a) Uma amostra de gás hidrogênio é gerada em um recipiente fechado, mediante a reação entre 2,050 g de zinco metálico e 15,0 mL de ácido sulfúrico 1,00 *M*. Escreva a equação balanceada da reação e calcule a quantidade de matéria, em mols de hidrogênio formado, assumindo que a reação é completada. (b) O volume da solução no recipiente é 122 mL. Calcule a pressão parcial do hidrogênio gasoso nesse volume a 25 °C, ignorando qualquer solubilidade do gás na solução. (c) A constante da lei de Henry para o hidrogênio em água a 25 °C é $7{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L-atm. Estime a quantidade de matéria em mols de gás de hidrogênio que permanece dissolvida na solução. Qual fração das moléculas de gás presentes no sistema está dissolvida na solução? Foi sensato ignorar qualquer hidrogênio dissolvido no item (b)?

[13.111] A tabela a seguir apresenta a solubilidade de diversos gases em água a 25 °C sob uma pressão total de vapor de gás e de água de 1 atm. (a) Que volume de $CH_4(g)$ sob condições padrão de temperatura e pressão está contido em 4,0 L de uma solução saturada a 25 °C? (b) Explique a variação na solubilidade entre os hidrocarbonetos listados (os primeiros três compostos), com base em suas estruturas e forças intermoleculares. (c) Compare a solubilidade do O_2, do N_2 e do NO, e explique as variações com base em estruturas moleculares e forças intermoleculares. (d) Justifique os valores muito maiores observados para o H_2S e o SO_2, em comparação aos dos outros gases listados. (e) Encontre vários pares de substâncias com a mesma ou quase a mesma massa molecular (por exemplo, C_2H_4 e N_2), e use as interações intermoleculares para explicar as diferenças em suas solubilidades.

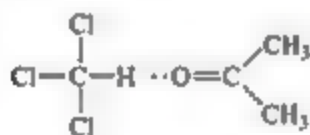
Gás	Solubilidade (m*M*)
CH_4 (metano)	1,3
C_2H_6 (etano)	1,8
C_2H_4 (etileno)	4,7
N_2	0,6
O_2	1,2
NO	1,9
H_2S	99
SO_2	1.476

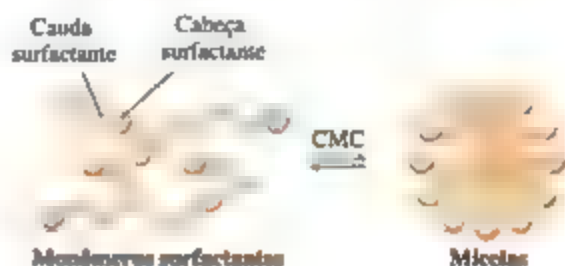
13.112 Um pequeno cubo de lítio (densidade = 0,535 g/cm³) com aresta de 1,00 mm é adicionado a 0,500 L de água. A seguinte reação ocorre:

$$2\ Li(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ LiOH(aq) + H_2(g)$$

Qual é o ponto de congelamento da solução resultante, considerando que a reação é completada?

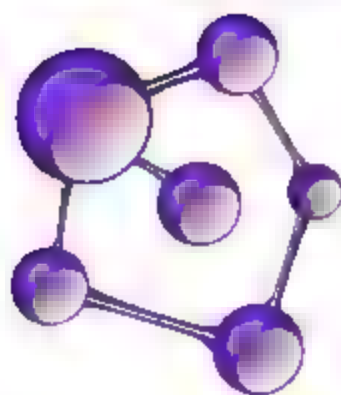
[13.113] A 35 °C, a pressão de vapor da acetona, $(CH_3)_2CO$, é 360 torr, e do clorofórmio, $CHCl_3$, de 300 torr. A acetona e o clorofórmio podem formar ligações de hidrogênio muito fracas entre si; os cloros no carbono dão ao carbono uma carga parcial positiva suficiente para permitir esse comportamento:

Cl₃C—H ··O=C(CH₃)₂

Uma solução composta por um número igual de mols de acetona e clorofórmio tem uma pressão de vapor de 250 torr a 35 °C. (a) Qual seria a pressão de vapor da solução se ela exibir um comportamento ideal? (b) Use a existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas de clorofórmio e acetona para explicar o desvio do comportamento ideal. (c) Com base no comportamento da solução, preveja se a mistura de clorofórmio e acetona é um processo exotérmico ($\Delta H_{sol} < 0$) ou endotérmico ($\Delta H_{sol} > 0$). (d) Você espera o mesmo comportamento da pressão de vapor para a acetona e o clorometano (CH_3Cl)? Explique.

13.114 Compostos como o estearato de sódio, em geral chamados de "surfactantes", podem formar estruturas conhecidas como micelas na água, uma vez que a concentração da solução atinge o valor conhecido como concentração micelar crítica (CMC). As micelas contêm dezenas de centenas de moléculas. A CMC depende da substância, do solvente e da temperatura.

Na CMC e acima dela, as propriedades da solução variam drasticamente.

(a) A turbidez (quantidade de dispersão da luz) das soluções aumenta drasticamente na CMC. Sugira uma explicação. (b) A condutividade iônica da solução muda drasticamente na CMC. Sugira uma explicação. (c) Químicos desenvolveram corantes fluorescentes que brilham bastante apenas quando as moléculas do corante se encontram em um ambiente hidrofóbico. Determine de que maneira a intensidade de tal fluorescência estaria relacionada com a concentração de estearato de sódio à medida que a concentração de estearato de sódio se aproxima da CMC e, em seguida, aumenta para além dela.

ELABORE UM EXPERIMENTO

Com base na Figura 13.18, você pode pensar que a razão pela qual as moléculas de um solvente volátil presentes em uma solução são menos propensas a escapar para a fase gasosa que as do solvente puro se deve ao fato de que as moléculas de soluto impedem fisicamente as moléculas de solvente de sair da superfície. Esse é um equívoco comum. Elabore um experimento para testar a hipótese de que o bloqueio da vaporização do solvente pelo soluto não é a razão pela qual as soluções têm pressões de vapor mais baixas que os solventes puros.

CINÉTICA QUÍMICA

Reações químicas levam tempo para acontecer. Algumas reações, como a oxidação do ferro ou a mudança de cor das folhas, ocorrem de forma relativamente lenta, levando dias, meses ou anos para serem concluídas. Outras, como a reação de combustão que gera a propulsão de um foguete, como na fotografia de abertura deste capítulo, acontecem muito mais rapidamente. Como químicos, devemos estar preocupados com a *velocidade* com que as reações químicas ocorrem, bem como com os produtos das reações. Por exemplo, as reações químicas que regulam o metabolismo dos alimentos, o transporte de nutrientes essenciais e a capacidade do corpo de se adaptar às variações de temperatura (veja o quadro *A Química e a vida* sobre a regulação da temperatura corporal, na Seção 5.5) exigem que as reações ocorram com a velocidade adequada. Na verdade, considerações sobre a velocidade das reações estão entre os aspectos mais importantes da concepção de novos processos químicos. A área da Química que trata da velocidade das reações é a **cinética química**.

Até agora, focamos no começo e no fim das reações químicas: iniciamos com certos reagentes e vemos quais produtos eles produziram. Esse ponto de vista é útil, mas não nos diz o que acontece durante a reação — isto é, quais ligações químicas são quebradas, formadas e em que ordem esses eventos ocorrem. A velocidade com que uma reação química acontece é chamada de **velocidade da reação**. A velocidade das reações pode ser registrada em escalas de tempo muito diferentes (**Figura 14.1**). Para investigar a

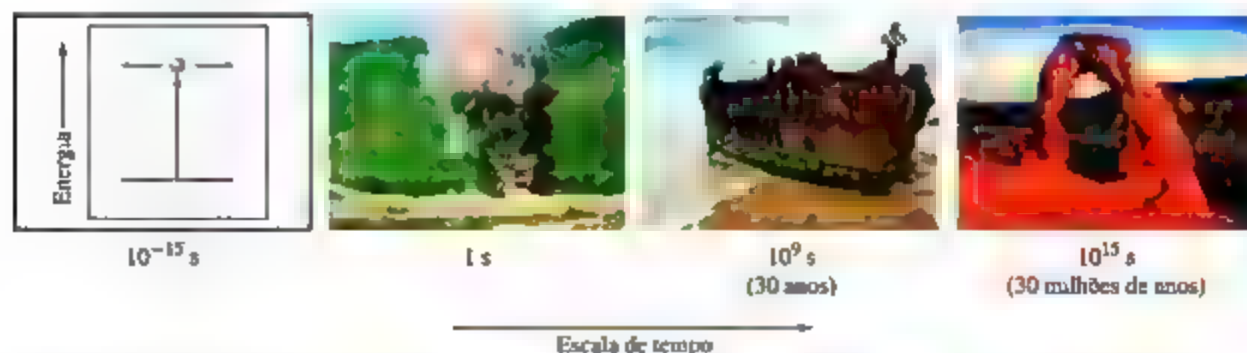



Figura 14.1 A velocidade das reações abrange uma faixa enorme de escalas de tempo. A absorção de luz por um átomo ou uma molécula está completa dentro de um femtossegundo, explosões ocorrem dentro de segundos, corrosões podem ocorrer ao longo de anos; a desagregação das rochas pode ocorrer ao longo de milhões de anos.

O QUE VEREMOS

14.1 | Fatores que afetam a velocidade da reação Veremos que quatro variáveis afetam a velocidade de uma reação, são elas: concentração, estado físico dos reagentes, temperatura e presença de catalisadores. Esses fatores podem ser entendidos em relação às colisões entre moléculas reagentes que levam à reação.

14.2 | Velocidade das reações Examinaremos de que modo expressar a *velocidade da reação* e como a velocidade de desaparecimento dos reagentes e a velocidade de aparecimento dos produtos estão relacionadas à estequiometria da reação.

14.3 | Concentração e leis de velocidade Mostraremos que o efeito da concentração sobre a velocidade é expresso quantitativamente por *leis de velocidade*, e mostraremos como as leis e as *constantes de velocidade* são determinadas experimentalmente.

14.4 | Variação da concentração com o tempo Aprenderemos que equações de velocidade podem ser escritas para expressar a maneira com que as concentrações variam ao longo do tempo e analisaremos várias classificações de equações de velocidade: reações de *ordem zero*, de *primeira ordem* e de *segunda ordem*.

14.5 | Temperatura e velocidade Exploraremos o efeito da temperatura sobre a velocidade. A maioria das reações precisa de uma quantidade mínima de energia, chamada de *energia de ativação*, para que ocorra.

14.6 | Mecanismos de reação Veremos com detalhes os *mecanismos de reação*, ou seja, os caminhos moleculares passo a passo que levam os reagentes aos produtos.

14.7 | Catálise Encerraremos o capítulo com uma discussão de como os *catalisadores* aumentam a velocidade da reação, falando, inclusive, dos catalisadores biológicos chamados *enzimas*.

LANÇAMENTO DA NAVE ESPACIAL JUNO em Cabo Canaveral, na Flórida, em agosto de 2011. A nave espacial é fixada ao foguete Atlas V, que, no lançamento, utiliza a combustão muito rápida de querosene e oxigênio líquido para gerar a sua propulsão.

maneira com que as reações acontecem, devemos examinar a velocidade da reação e os fatores que a influenciam. Informações experimentais sobre a velocidade de determinada reação fornecem evidências importantes que ajudam a formular um *mecanismo de reação*, ou seja, uma visão em nível molecular que apresenta um passo a passo do caminho que transforma reagentes em produtos.

Neste capítulo, o nosso objetivo é entender de que forma determinar a velocidade das reações e considerar os fatores que controlam essa velocidade. Por exemplo, quais fatores determinam a velocidade com que determinado alimento apodrece, como se produz um *airbag* automotivo que enche muito rápido depois de um acidente de carro, o que determina a velocidade com que o aço enferruja, ou como podemos remover poluentes perigosos do escapamento do automóvel antes que sejam liberados para o ar? Embora não abordemos essas questões específicas, veremos que a velocidade de todas as reações químicas está sujeita aos mesmos princípios.

14.1 | FATORES QUE AFETAM A VELOCIDADE DA REAÇÃO

Quatro fatores afetam a velocidade com que determinada reação ocorre:

1. *Estado físico dos reagentes*. Os reagentes devem se aproximar para reagir. Quanto mais facilmente as moléculas dos reagentes colidem umas com as outras, mais rapidamente elas reagem. De modo geral, as reações podem ser classificadas como *homogêneas*, envolvendo apenas gases ou líquidos, ou como *heterogêneas*, nas quais os reagentes se encontram em fases diferentes. Sob condições heterogêneas, uma reação é limitada pela área de contato dos reagentes. Assim, reações heterogêneas que envolvem sólidos tendem a ocorrer mais rapidamente se a área superficial do sólido aumenta. Por exemplo, um medicamento na forma de um pó fino se dissolve no estômago e entra na corrente sanguínea mais rapidamente do que o mesmo medicamento na forma de comprimido.
2. *Concentração dos reagentes*. A maioria das reações químicas ocorre mais rapidamente se a concentração de um ou mais reagentes aumenta. Por exemplo, a palha de aço queima lentamente no ar, que contém 20% de O_2, mas se incendeia rapidamente em oxigênio puro (**Figura 14.2**). Com o aumento da concentração dos reagentes, a frequência com que as moléculas de reagente colidem aumenta, levando ao aumento da velocidade.
3. *Temperatura da reação*. A velocidade das reações geralmente aumenta à medida que a temperatura aumenta. Por exemplo, as reações bacterianas que fazem com que o leite estrague ocorrem mais rapidamente à temperatura ambiente do que à temperatura mais baixa do interior de uma geladeira. O aumento da temperatura eleva a energia cinética das moléculas. (Seção 10.7) À medida que as moléculas se movem com maior velocidade, elas colidem com mais frequência e energia, levando a velocidades de reação mais altas.
4. *Presença de um catalisador*. Os *catalisadores* são agentes que aumentam a velocidade das reações sem

AJUDA DA FIGURA

Se um prego de aço aquecido for colocado em O_2 puro, você acha que ele entra em combustão tão facilmente quanto a palha de aço?

Lembrando que a palha de aço queimada no ar (cerca de 20% de O_2) brilha de maneira incandescente, oxidando-se lentamente a Fe_2O_3

Já a palha de aço em brasa em 100% de O_2 queima vigorosamente, convertendo-se rapidamente em Fe_2O_3

Figura 14.2 Efeito da concentração sobre a velocidade da reação. A diferença no comportamento ocorre por causa das diferentes concentrações de O_2 nos dois ambientes.

que eles mesmos sejam consumidos. Eles afetam os tipos de colisão (e, portanto, alteram o mecanismo) que levam à reação. Os catalisadores desempenham muitos papéis cruciais nos organismos vivos, incluindo nos seres humanos.

Em nível molecular, a velocidade das reações depende da frequência das colisões entre as moléculas. *Quanto maior for a frequência das colisões, maior será a velocidade da reação*. No entanto, para que uma colisão leve a uma reação, ela deve ocorrer com energia suficiente para quebrar ligações e com orientação adequada para que novas ligações sejam formadas nos locais apropriados. Vamos considerar esses fatores conforme avançarmos neste capítulo.

Reflita

Em uma reação que envolve reagentes no estado gasoso, de que maneira aumentar as pressões parciais dos gases afeta a velocidade da reação?

14.2 | VELOCIDADE DAS REAÇÕES

A *velocidade* de um evento é definida como a variação que ocorre em um determinado intervalo de *tempo*; isso significa que ao falarmos de velocidade necessariamente carregamos a noção de tempo. Por exemplo, a velocidade de um carro é expressa como a variação da sua posição ao longo de certo intervalo de tempo. Nos Estados Unidos, por exemplo, a velocidade dos carros é geralmente medida em milhas por hora — isto é, a quantidade que está variando (posição medida em milhas) dividida por um intervalo de tempo (medido em horas).

Da mesma forma, a velocidade de uma reação química — a velocidade da reação — é a variação na concentração de reagentes ou produtos por unidade de tempo. A unidade da velocidade da reação é geralmente a concentração em quantidade de matéria por segundo (*M*/s) — isto é, a variação na concentração medida em concentração em quantidade de matéria, dividida por um intervalo de tempo medido em segundos.

Vamos considerar a reação hipotética $A \longrightarrow B$, representada na **Figura 14.3**. Cada esfera vermelha representa 0,01 mol de A, cada esfera azul representa 0,01 mol de B, e o recipiente tem um volume de 1,00 L. No início da reação, há 1,00 mol de A, de modo que a concentração é 1,00 mol/L = 1,00 *M*. Depois de 20 s, a concentração de A caiu para 0,54 *M* e a concentração de B aumentou para 0,46 *M*. A soma das concentrações ainda é 1,00 *M*, pois 1 mol de B é produzido a cada mol de A que reage. Após 40 s, a concentração de A é 0,30 *M* e a de B é 0,70 *M*.

A velocidade dessa reação pode ser expressa como a velocidade de desaparecimento do reagente A ou a velocidade de aparecimento do produto B. A velocidade *média* de aparecimento de B ao longo de determinado intervalo de tempo é dada pela variação na concentração de B, dividida pela variação no tempo:

$$\text{Velocidade média de aparecimento de B} = \frac{\text{variação na concentração de B}}{\text{variação de tempo}}$$

$$= \frac{[B] \text{ em } t_2 - [B] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad [14.1]$$

Usamos colchetes em torno de uma fórmula química, como em [B], para indicar a concentração em quantidade

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Estime a quantidade de matéria, em mols, de A na mistura depois de 30 s.

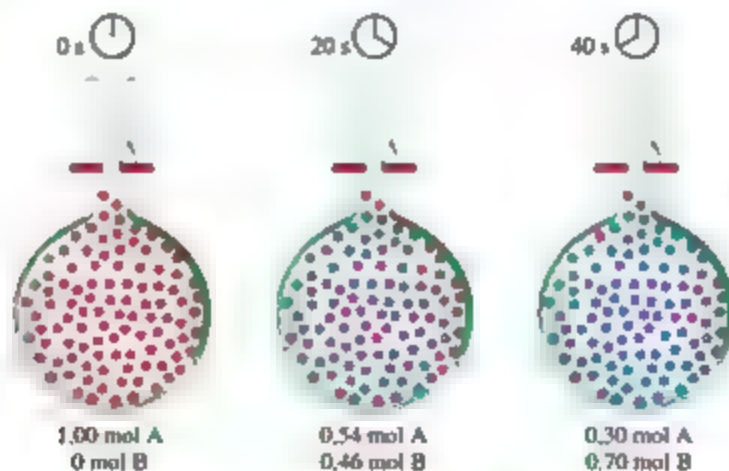



Figura 14.3 Progresso de uma reação hipotética $A \longrightarrow B$. O volume do balão é 1,0 L.

de matéria. A letra grega delta, Δ, é lida como "variação na", sendo sempre igual a um valor final menos um valor inicial. ∞ (Equação 5.4, Seção 5.2) A velocidade média de aparecimento de B ao longo do intervalo de 20 s a partir do início da reação ($t_1 = 0$ s até $t_2 = 20$ s) é:

$$\text{Velocidade média} = \frac{0{,}46\,M - 0{,}00\,M}{20\text{ s} - 0\text{ s}} = 2{,}3 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$$

Poderíamos igualmente expressar a velocidade da reação em termos do reagente A. Nesse caso, estaríamos descrevendo a velocidade de desaparecimento de A, que expressamos como:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de A} = -\frac{\text{variação na concentração de A}}{\text{variação no tempo}} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \quad [14.2]$$

Observe o sinal negativo nessa equação, usado para indicar que a concentração de A diminui. Por convenção, *a velocidade é sempre expressa como uma quantidade positiva*. Como [A] diminui, Δ[A] é um número negativo. O sinal de menos que colocamos na equação converte o Δ[A] negativo em uma velocidade positiva de desaparecimento.

Como uma molécula de A é consumida por cada molécula de B formada, a velocidade média de desaparecimento de A é igual à velocidade média de aparecimento de B:

$$\text{Velocidade média} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0{,}54\,M - 1{,}00\,M}{20\text{ s} - 0\text{ s}} = 2{,}3 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 14.1

Cálculo da velocidade média da reação

Com base nos dados da Figura 14.3, calcule a velocidade média na qual A desaparece ao longo do intervalo de tempo de 20 s a 40 s.

SOLUÇÃO

Analise Temos a concentração de A a 20 s (0,54 *M*) e a 40 s (0,30 *M*), e devemos calcular a velocidade média da reação durante esse intervalo de tempo.

Planeje A velocidade média é dada pela variação da concentração, Δ[A], dividida pela variação no tempo, Δ*t*. Como A é um reagente, um sinal negativo é utilizado no cálculo da velocidade para que seja um valor positivo.

Resolva

$$\text{Velocidade média} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{0{,}30\,M - 0{,}54\,M}{40\text{ s} - 20\text{ s}} = 1{,}2 \times 10^{-2}\,M/\text{s}$$

Para praticar: exercício 1

Se o experimento da Figura 14.3 é conduzido por 60 s, sobram 0,16 mol de A. Qual das seguintes afirmações está correta? Pode haver mais de uma resposta verdadeira.

(i) Depois de 60 s, há 0,84 mol de B no balão.
(ii) A diminuição na quantidade de matéria de A de $t_1 = 0$ s a $t_2 = 20$ s é maior que de $t_1 = 40$ a $t_2 = 60$ s.
(iii) A velocidade média da reação de $t_1 = 40$ s a $t_2 = 60$ s é $7{,}0 \times 10^{-3}$ *M*/s.

(a) Apenas uma das afirmações está correta.
(b) As afirmações (i) e (ii) estão corretas.
(c) As afirmações (i) e (iii) estão corretas.
(d) As afirmações (ii) e (iii) estão corretas.
(e) Todas as anteriores.

Para praticar: exercício 2

Com base nos dados da Figura 14.3, calcule a velocidade média de aparecimento de B ao longo do intervalo de 0 s a 40 s.

Tabela 14.1 Dados da velocidade da reação de C_4H_9Cl com água.

Tempo, t (s)	$[C_4H_9Cl]$ (M)	Velocidade média (M/s)
0,0	0,1000	$1{,}9 \times 10^{-4}$
50,0	0,0905	$1{,}7 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820	$1{,}6 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741	$1{,}4 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671	$1{,}22 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549	$1{,}01 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448	$0{,}80 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368	$0{,}560 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200	$0{,}560 \times 10^{-4}$
10.000	0	

VARIAÇÃO DA VELOCIDADE COM O TEMPO

Agora, vamos considerar a reação entre o cloreto de butila (C_4H_9Cl) e a água para formar álcool butílico (C_4H_9OH) e ácido clorídrico:

$$C_4H_9Cl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_4H_9OH(aq) + HCl(aq) \quad [14.3]$$

Suponha que preparamos uma solução aquosa de C_4H_9Cl a 0,1000 M e, em seguida, medimos a concentração de C_4H_9Cl em diferentes intervalos de tempo após o tempo zero (que é o instante no qual os reagentes são misturados e a reação iniciada). Podemos usar os dados resultantes, mostrados nas duas primeiras colunas da **Tabela 14.1**, para calcular a velocidade média de desaparecimento do C_4H_9Cl em diferentes intervalos de tempo; essas velocidades são dadas na terceira coluna. Observe que a velocidade média diminui a cada intervalo de 50 s para as primeiras medidas e continua diminuindo ao longo de intervalos ainda maiores, durante as medidas restantes. ***É comum que a velocidade diminua durante a reação porque a concentração dos reagentes diminui.*** A variação da velocidade durante a reação também é vista em um gráfico de $[C_4H_9Cl]$ *versus* tempo (**Figura 14.4**). Observe como a inclinação da curva diminui com o tempo, indicando uma diminuição da velocidade da reação.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

De que maneira a velocidade instantânea da reação varia durante a reação?

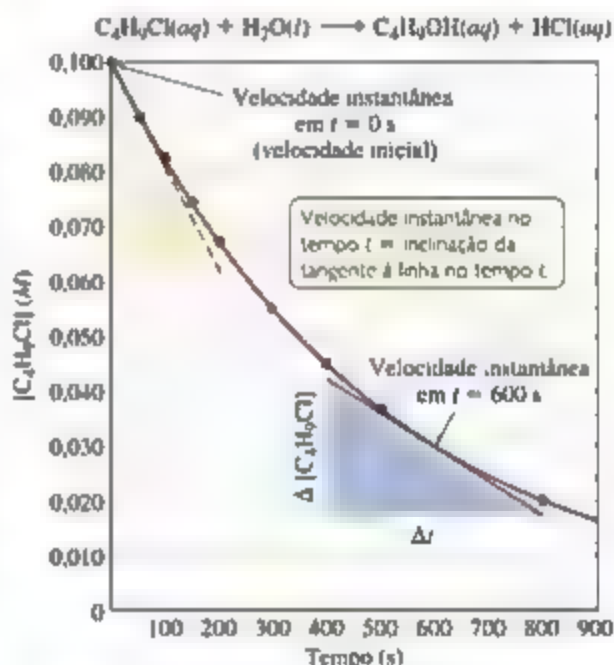



Figura 14.4 Concentração de cloreto de butila (C_4H_9Cl) como uma função do tempo.

VELOCIDADE INSTANTÂNEA

Gráficos como os da Figura 14.4, que mostram como a concentração de um reagente ou produto varia ao longo do tempo, permitem que avaliemos a **velocidade instantânea** de uma reação, que é a velocidade em um determinado instante durante a reação. A velocidade instantânea é determinada a partir da inclinação da curva em um certo instante. Traçamos duas retas tangentes na Figura 14.4, uma linha tracejada que atravessa o ponto em t = 0 s e uma linha contínua que atravessa o ponto em t = 600 s. As inclinações dessas linhas tangentes indicam as velocidades instantâneas nesses dois pontos.* Para determinar a velocidade instantânea a 600 s, por exemplo, construímos

* Você pode querer rever a determinação gráfica de inclinações no Apêndice A. Se estiver familiarizado com o cálculo, poderá reconhecer que a velocidade média se aproxima da velocidade instantânea à medida que o intervalo de tempo vai chegando a zero. Esse limite, em cálculo diferencial, é o negativo da derivada da curva no tempo t, $-d[C_4H_9Cl]/dt$.

linhas horizontais e verticais para formar o triângulo azul à direita na Figura 14.4. A inclinação da linha tangente é a razão entre a altura do lado vertical e o comprimento do lado horizontal:

$$\text{Velocidade instantânea} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = -\frac{(0{,}017 - 0{,}042)\,M}{(800 - 400)\,s} = 6{,}3 \times 10^{-5}\,M/s$$

Nas discussões seguintes, o termo *velocidade* significa velocidade instantânea, a menos que se diga o contrário. A velocidade instantânea em $t = 0$ é chamada de *velocidade inicial* da reação. Para entender a diferença entre a velocidade média e a velocidade instantânea, imagine que você tenha acabado de dirigir 98 milhas em 2,0 horas. Sua velocidade média durante a viagem foi de 49 mi/h, mas sua velocidade instantânea em qualquer momento durante a viagem estava no velocímetro naquele momento.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 14.3

Cálculo de uma velocidade instantânea da reação

Com base na Figura 14.4, calcule a velocidade instantânea de desaparecimento do C_4H_9Cl a $t = 0$ s (a velocidade inicial).

SOLUÇÃO

Analise Devemos determinar uma velocidade instantânea a partir de um gráfico da concentração do reagente em função do tempo.

Planeje Para obter a velocidade instantânea em $t = 0$ s, deve-se determinar a inclinação da curva em $t = 0$. A tangente é traçada no gráfico como a hipotenusa do triângulo laranja. A inclinação dessa linha reta é igual à variação no eixo vertical dividida pela variação correspondente no eixo horizontal (no caso desse exemplo, representa a variação na concentração em quantidade de matéria sobre a variação no tempo).

Resolva A linha tangente cai de $[C_4H_9Cl] = 0{,}100\,M$ para $0{,}060\,M$ na variação de tempo de 0 s a 210 s. Assim, a velocidade inicial é:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = -\frac{(0{,}060 - 0{,}100)\,M}{(210 - 0)\,s} = 1{,}9 \times 10^{-4}\,M/s$$

Para praticar: exercício 1

Qual das alternativas a seguir representa a velocidade instantânea da reação da Figura 14.4 em $t = 1.000$ s? (a) $1{,}2 \times 10^{-4}$ M/s, (b) $8{,}8 \times 10^{-5}$ M/s, (c) $6{,}3 \times 10^{-5}$ M/s, (d) $2{,}7 \times 10^{-5}$ M/s, (e) Mais de uma alternativa.

Para praticar: exercício 2

Com base na Figura 14.4, determine a velocidade instantânea de desaparecimento do C_4H_9Cl em $t = 300$ s.

Reflita

Na Figura 14.4, ordene as três velocidades a seguir da mais alta para a mais baixa: (i) velocidade média da reação entre 0 s e 600 s, (ii) velocidade instantânea em $t = 0$ s e (iii) velocidade instantânea em $t = 600$ s. Não é necessário fazer cálculos.

VELOCIDADE DAS REAÇÕES E ESTEQUIOMETRIA

Durante a discussão a respeito da reação hipotética $A \longrightarrow B$, vimos que a estequiometria exige que a velocidade de desaparecimento de A seja igual à velocidade de aparecimento de B. Do mesmo modo, a estequiometria da Equação 14.3 indica que 1 mol de C_4H_9OH é produzido a cada mol de C_4H_9Cl consumido. Portanto, a velocidade de aparecimento de C_4H_9OH é igual à velocidade de desaparecimento de C_4H_9Cl:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C_4H_9OH]}{\Delta t}$$

O que acontece quando as relações estequiométricas não são de um para um? Por exemplo, considere a reação $2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$. Podemos medir tanto a velocidade de desaparecimento do HI quanto a velocidade de aparecimento do H_2 ou do I_2. Como 2 mols de HI desaparecem para cada mol de H_2 ou I_2 formado, a velocidade de desaparecimento do HI é o *dobro* da velocidade de aparecimento do H_2 ou do I_2. Porém, de que maneira decidimos qual número deve ser usado para a velocidade da reação? Se monitorarmos o HI, o I_2 ou o H_2, as velocidades podem diferir por um fator de 2. Para corrigir esse problema, precisamos considerar a estequiometria da reação. Para chegar a um número para a velocidade da reação que independa de qual componente é medido, devemos dividir a velocidade de desaparecimento do HI por 2 (seu coeficiente na equação química balanceada):

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Em geral, para a reação:

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

a velocidade é dada por:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad [14.4]$$

Quando falamos da velocidade de uma reação sem especificar um reagente ou produto, utilizamos a definição da Equação 14.4.*

EXERCÍCIO RESOLVIDO 14.3

Relacionando velocidades em que produtos aparecem e reagentes desaparecem

(a) Como a velocidade na qual o ozônio desaparece está relacionada com a velocidade na qual o oxigênio aparece na reação $2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$?

(b) Se a velocidade na qual o O_2 aparece, $\Delta[O_2]/\Delta t$, é de $6{,}0 \times 10^{-5}$ *M*/s em um determinado instante, a que velocidade o O_3 está desaparecendo no mesmo instante, $-\Delta[O_3]/\Delta t$?

SOLUÇÃO

Analise Com base na equação química balanceada, devemos relacionar a velocidade de aparecimento do produto com a velocidade de desaparecimento do reagente.

Planeje Podemos usar os coeficientes na equação química, como mostra a Equação 14.4, para expressar as velocidades relativas das reações.

Resolva

(a) Utilizando os coeficientes da equação balanceada e a relação dada pela Equação 14.4, temos:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

(b) Resolvendo a equação do item (a) para encontrar a velocidade a que o O_3 desaparece, $-\Delta[O_3]/\Delta t$, temos:

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3}(6{,}0 \times 10^{-5} M/s) = 4{,}0 \times 10^{-5} M/s$$

Confira Podemos aplicar um fator estequiométrico para converter a velocidade de formação de O_2 em velocidade de desaparecimento do O_3:

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \left(6{,}0 \times 10^{-5}\,\frac{\text{mol } O_2/\text{L}}{\text{s}}\right)\left(\frac{2\text{ mol } O_3}{3\text{ mol } O_2}\right) = 4{,}0 \times 10^{-5}\,\frac{\text{mol } O_3/\text{L}}{\text{s}}$$

$$= 4{,}0 \times 10^{-5} M/s$$

Para praticar: exercício 1

Em um determinado momento da reação, a substância A está desaparecendo à velocidade de $4{,}0 \times 10^{-2}$ *M*/s, a substância B está aparecendo à velocidade de $2{,}0 \times 10^{-2}$ *M*/s, e a substância C está aparecendo à velocidade de $6{,}0 \times 10^{-2}$ *M*/s. Qual das alternativas a seguir poderia ser a estequiometria da reação estudada?

(a) $2A + B \longrightarrow 3C$
(b) $A \longrightarrow 2B + 3C$
(c) $2A \longrightarrow B + 3C$
(d) $4A \longrightarrow 2B + 3C$
(e) $A + 2B \longrightarrow 3C$

Para praticar: exercício 2

Se a velocidade da decomposição do N_2O_5 na reação $2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$ em determinado instante for $4{,}2 \times 10^{-7}$ *M*/s, qual é a velocidade do aparecimento de (a) NO_2 e (b) O_2 nesse mesmo instante?

---

* A Equação 14.4 não tem validade se substâncias diferentes de C e D forem formadas em quantidades significativas. Por exemplo, algumas vezes, a concentração de substâncias intermediárias aumenta antes que os produtos finais sejam formados. Nesse caso, a relação entre a velocidade de desaparecimento dos reagentes e a velocidade de aparecimento dos produtos não é dada pela Equação 14.4. Todas as reações cujas velocidades consideramos neste capítulo obedecem à Equação 14.4.

14.3 | CONCENTRAÇÃO E LEIS DE VELOCIDADE

Uma maneira de estudar o efeito da concentração sobre a velocidade da reação é determinar de que maneira a velocidade inicial de uma reação depende das concentrações iniciais. Por exemplo, podemos estudar a velocidade da reação:

$$NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

medindo a concentração de NH_4^+ ou NO_2^- como uma função do tempo, ou medindo o volume de N_2 coletado como uma função do tempo. Uma vez que os coeficientes estequiométricos no NH_4^+, no NO_2^- e no N_2 são iguais, todas essas velocidades são as mesmas.

A **Tabela 14.2** mostra que alterar a concentração inicial de qualquer reagente altera a velocidade inicial da reação. Se dobrarmos $[NH_4^+]$, mantendo $[NO_2^-]$ constante, a velocidade duplica (compare os experimentos 1 e 2). Se aumentarmos $[NH_4^+]$ por um fator de 4, mas deixarmos $[NO_2^-]$ inalterado (experimentos 1 e 3), a velocidade varia em um fator de 4, e assim por diante. Esses resultados indicam que a velocidade inicial da reação é proporcional a $[NH_4^+]$. Quando $[NO_2^-]$ é alterada de maneira semelhante enquanto $[NH_4^+]$ é mantida constante, a velocidade é afetada da mesma maneira. Assim, a velocidade também é diretamente proporcional à concentração de $[NO_2^-]$.

Tabela 14.2 Dados de velocidade da reação entre íons amônio e nitrito em água a 25 °C.

Número do experimento	Concentração de NH_4^+ inicial (M)	Concentração de NO_2^- inicial (M)	Velocidade inicial observada (M/s)
1	0,0100	0,200	$5{,}4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10{,}8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21{,}5 \times 10^{-7}$
4	0,200	0,0202	$10{,}8 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,0404	$21{,}6 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,0808	$43{,}3 \times 10^{-7}$

[illegible] DE MÉT[illegible]OSCÓPICOS PARA A VELOCIDADE DA REAÇÃO [illegible] DE BE[illegible]

Uma variedade de técnicas pode ser aplicada para monitorar a concentração do reagente e do produto durante uma reação, incluindo métodos espectroscópicos, baseados na capacidade das substâncias de absorver (ou emitir) luz. Estudos de cinética são, muitas vezes, realizados ao colocar a mistura reacional no compartimento de amostra de um *espectrômetro*, um instrumento que mede a quantidade de luz transmitida ou absorvida por uma amostra em diferentes comprimentos de onda. Para estudos de cinética, o espectrômetro está configurado para medir a luz absorvida em um comprimento de onda característico de um dos reagentes ou produtos. Por exemplo, na decomposição do $HI(g)$ em $H_2(g)$ e $I_2(g)$, tanto o HI quanto o H_2 são incolores, enquanto o I_2 é violeta. Durante a reação, a cor violeta da mistura de reação torna-se mais intensa à medida que o I_2 é formado. Assim, a luz visível de comprimento de onda adequado pode ser utilizada para monitorar a reação (**Figura 14.5**).

A **Figura 14.6** mostra os componentes de um espectrômetro. O espectrômetro mede, para vários comprimentos de onda, a quantidade de luz absorvida pela amostra comparando a intensidade da luz emitida pela fonte de luz com a intensidade da luz transmitida pela amostra. À medida que a concentração de I_2 aumenta e a sua cor torna-se mais intensa, a quantidade de luz absorvida pela mistura reacional aumenta, conforme a Figura 14.5, fazendo com que menos luz alcance o detector.

Como podemos relacionar a quantidade de luz detectada pelo espectrômetro com a concentração de uma espécie? Uma

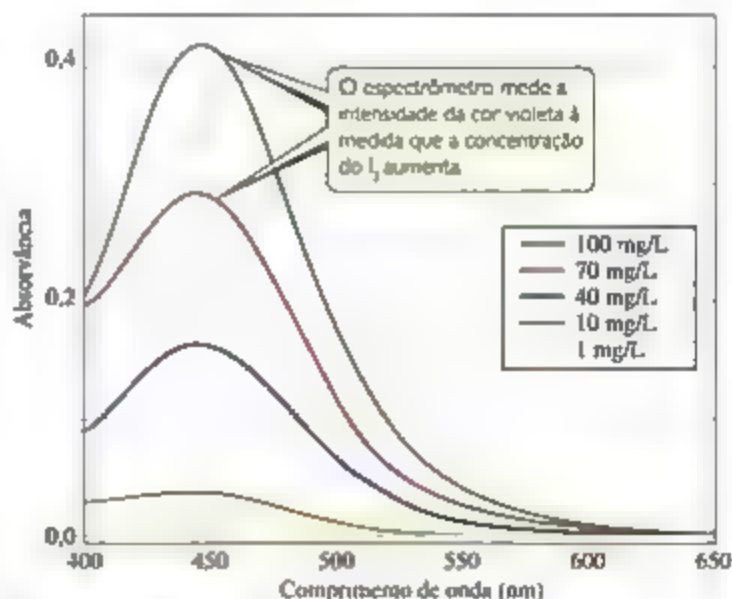
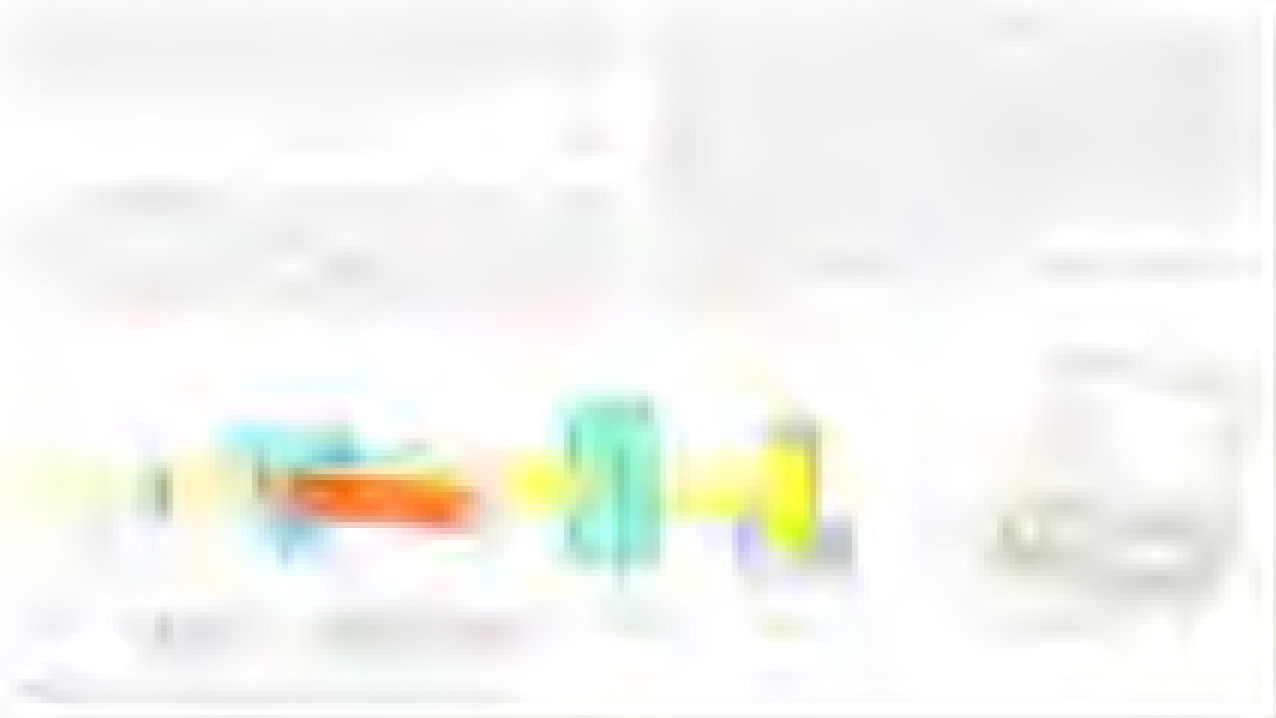



Figura 14.5 Espectros visíveis de I_2 em diferentes concentrações.

A QUÍMICA E A VIDA — ACIDIFICAÇÃO DO OCEANO

A água do mar é uma solução ligeiramente básica, com valores de pH normalmente entre 8,0 e 8,3. Essa faixa de pH é mantida por meio de um sistema tampão de ácido carbônico, semelhante ao do sangue (Equação 17.10). Visto que o pH da água do mar é maior que o do sangue (7,35–7,45), a segunda dissociação do ácido carbônico não pode ser negligenciada, e CO_3^{2-} torna-se uma espécie aquosa importante.

A disponibilidade de íons carbonato desempenha um papel importante na formação de conchas para uma série de organismos marinhos, incluindo os corais duros (**Figura 17.18**). Esses organismos, referidos como *calcificadores* marinhos, desempenham um papel importante nas cadeias alimentares de quase todos os ecossistemas oceânicos e dependem de íons dissolvidos de Ca^{2+} e CO_3^{2-} para formar suas conchas e exoesqueletos. A constante do produto de solubilidade relativamente baixa do $CaCO_3$,

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$$

e o fato de que o oceano contém concentrações saturadas de Ca^{2+} e CO_3^{2-} significa que, uma vez formado, o $CaCO_3$ costuma ser bastante estável. Na realidade, esqueletos de carbonato de cálcio de criaturas que morreram milhões de anos atrás não são incomuns em registros fósseis.

Assim como no corpo humano, o sistema tampão de ácido carbônico pode ser perturbado pela remoção ou adição de $CO_2(g)$. A concentração de CO_2 dissolvido no oceano é sensível às mudanças nos níveis de CO_2 na atmosfera. Como veremos no Capítulo 18, a concentração de CO_2 atmosférico aumentou cerca de 30% ao longo dos últimos três séculos até o nível atual de 400 ppm. A atividade humana desempenhou um papel predominante nesse aumento. Cientistas estimam que de um terço a metade das emissões de CO_2 resultantes da atividade humana foram absorvidos pelos oceanos da Terra. Embora essa absorção ajude a atenuar o efeito estufa do CO_2, a quantidade extra de CO_2 no oceano produz ácido carbônico, reduzindo o pH. Visto que CO_3^{2-} é a base conjugada do ácido fraco HCO_3^-, o íon carbonato se combina prontamente com o íon hidrogênio:

$$CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HCO_3^-(aq)$$

Esse consumo de íon carbonato desloca o equilíbrio da dissolução de $CaCO_3$ para a direita, aumentando a sua solubilidade e levando à dissolução parcial de conchas e exoesqueletos de carbonato de cálcio. Se a quantidade de CO_2 na atmosfera continuar a aumentar à taxa atual, cientistas estimam que o pH da água do mar cairá para 7,9 em algum momento ao longo dos próximos 50 anos. Embora possa parecer pequena, essa variação traz ramificações drásticas para os ecossistemas oceânicos.

Exercício relacionado: 17.99

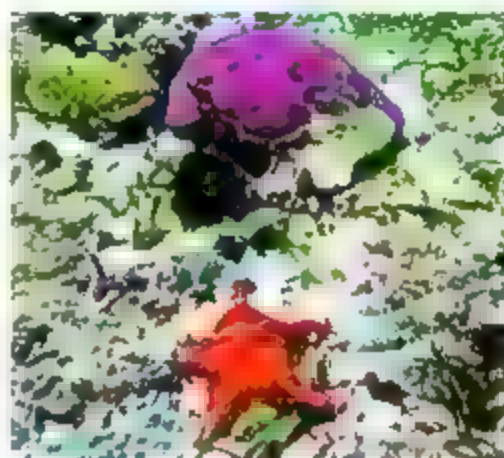



Figura 17.18 Calcificadores marinhos. Muitos organismos que vivem no mar usam $CaCO_3$ para formar suas conchas e exoesqueletos. Exemplos incluem coral duro, crustáceos, alguns fitoplânctons e equinodermes, como ouriços e estrelas do mar.

ou básico. Os hidróxidos metálicos, como $Mg(OH)_2$, são exemplos de compostos que contêm um íon fortemente básico, o íon hidróxido.

De modo geral, *a solubilidade de um composto contendo um ânion básico (isto é, o ânion de um ácido fraco) aumenta à medida que a solução se torna mais ácida.* Como vimos, a solubilidade de $Mg(OH)_2$ aumenta enormemente à medida que a acidez da solução aumenta. A solubilidade de PbF_2 também é elevada conforme a solução fica mais ácida porque F^- é uma base (a base conjugada do ácido fraco HF). Como resultado, o equilíbrio de solubilidade de PbF_2 é deslocado para a direita à medida que a concentração de íons F^- é reduzida pela protonação para formar HF. Portanto, o processo de dissolução pode ser entendido em termos de duas reações consecutivas:

$$PbF_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \quad [17.18]$$

$$F^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons HF(aq) \quad [17.19]$$

A equação para o processo total é:

$$PbF_2(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2HF(aq) \quad [17.20]$$

A **Figura 17.19(a)** mostra o processo responsável pelo aumento em solubilidade de PbF_2 em solução ácida.

Outros sais com ânions básicos, como CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CN^- ou S^{2-}, comportam-se de modo análogo. Esses exemplos ilustram uma regra geral: *a solubilidade de sais ligeiramente solúveis contendo ânions básicos aumenta à medida que* $[H^+]$ *aumenta (conforme o pH é reduzido).* Quanto mais básico o ânion, mais a solubilidade é influenciada pelo pH. A solubilidade dos sais com ânions de basicidade desprezível (ânions de ácidos fortes), como Cl^-, Br^-, I^- e NO_3^-, não é afetada pelas variações de pH, como mostra a Figura 17.19(b).

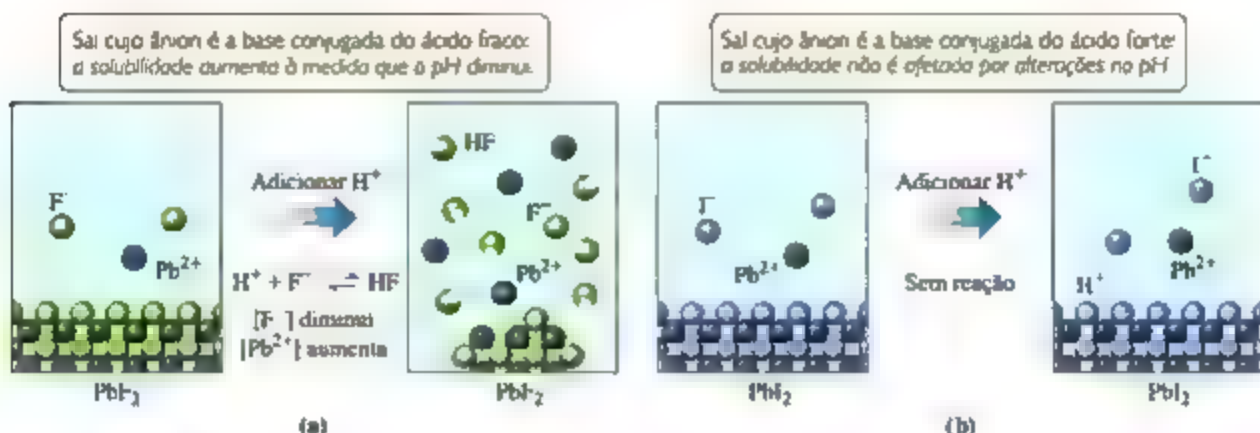



Figura 17.19 Resposta de dois compostos iônicos à adição de um ácido forte. (a) A solubilidade de PbF_2 aumenta com adição de ácido. **(b)** A solubilidade de PbI_2 não é afetada pela adição de ácido. Para facilitar a compreensão, as moléculas de água e o ânion do ácido forte foram omitidos.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 17.14

Prevendo o efeito de um ácido na solubilidade

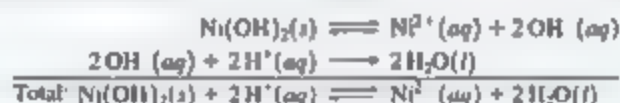
Quais das seguintes substâncias são mais solúveis em solução ácida do que em solução básica: (a) $Ni(OH)_2(s)$, (b) $CaCO_3(s)$, (c) $BaF_2(s)$; (d) $AgCl(s)$?

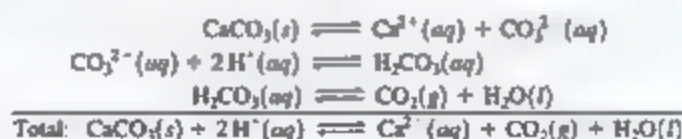
SOLUÇÃO

Analise O problema relaciona quatro sais ligeiramente solúveis e pede-se para determinar quais serão mais solúveis a um pH baixo do que a um pH alto.

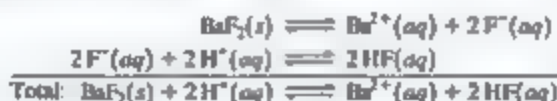
Planeje Vamos identificar os compostos iônicos que se dissociam para produzir um ânion básico, visto que são consideravelmente solúveis em solução ácida.

(a) $Ni(OH)_2(s)$ é mais solúvel em soluções ácidas por causa da basicidade de OH^-; o íon H^+ reage com OH^-, formando água.

$$\begin{array}{rl} Ni(OH)_2(s) & \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \\ 2\,OH^-(aq) + 2\,H^+(aq) & \longrightarrow 2\,H_2O(l) \\ \hline \text{Total: } Ni(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) & \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \end{array}$$

(b) Analogamente, $CaCO_3(s)$ dissolve-se em soluções ácidas porque CO_3^{2-} é um ânion básico.

$$\begin{array}{rl} CaCO_3(s) & \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \\ CO_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) & \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \\ H_2CO_3(aq) & \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l) \\ \hline \text{Total: } CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) & \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \end{array}$$

A reação entre CO_3^{2-} e H^+ ocorre em etapas, de modo que primeiro é formado HCO_3^-, e H_2CO_3 é formado em quantidades consideráveis apenas quando o íon $[H^+]$ é suficientemente elevado.

(c) A solubilidade de BaF_2 é aumentada pela redução do pH, porque F^- é um ânion básico.

$$\begin{array}{rl} BaF_2(s) & \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \\ 2\,F^-(aq) + 2\,H^+(aq) & \rightleftharpoons 2\,HF(aq) \\ \hline \text{Total: } BaF_2(s) + 2\,H^+(aq) & \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2\,HF(aq) \end{array}$$

(d) A solubilidade de AgCl não é afetada pelas variações no pH porque Cl^- é o ânion de um ácido forte e, portanto, tem basicidade desprezível.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes ações vai aumentar a solubilidade de AgBr na água? (a) Aumentar o pH, (b) diminuir o pH; (c) adicionar NaBr; (d) adicionar $NaNO_3$; (e) nenhuma das alternativas anteriores.

Para praticar: exercício 2

Escreva a equação iônica simplificada para a reação entre um ácido forte e (a) CuS; (b) $Cu(N_3)_2$.

A QUÍMICA E A VIDA — CÁRIE DENTÁRIA E FLUORETAÇÃO

O esmalte dos dentes consiste principalmente em um mineral chamado hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, a substância mais dura no corpo humano. Quando ácidos dissolvem o esmalte, cavidades são formadas nos dentes:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 8H^+(aq) \longrightarrow 10Ca^{2+}(aq) + 6HPO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$$

Os íons Ca^{2+} e HPO_4^{2-} difundem do esmalte dos dentes e são carregados pela saliva. Os ácidos que atacam a hidroxiapatita são formados pela ação de bactérias específicas, presentes nos açúcares e em outros carboidratos, na placa que adere aos dentes. O íon fluoreto, presente na água potável e na pasta de dentes, pode reagir com a hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Esse mineral, no qual F^- substitui OH^-, é muito mais resistente ao ataque de ácidos porque o íon fluoreto é uma base de Brønsted–Lowry muito mais fraca que o íon hidróxido.

A concentração usual de F^- na água de abastecimento público é de 1 mg/L (1 ppm). O composto adicionado pode ser NaF ou Na_2SiF_6. O fluossilicato de sódio reage com água para liberar [illegible]

$$SiF_6^{2-}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 6F^-(aq) + 4H^+(aq) + SiO_2(s)$$

Cerca de 80% de todos os cremes dentais atualmente vendidos nos Estados Unidos contêm compostos de fluoreto, geralmente no nível de 0,1% de fluoreto em massa. Os compostos mais comuns são o fluoreto de sódio (NaF), o monofluorofosfato de sódio (Na_2PO_3F) e o fluoreto estanoso (SnF_2).

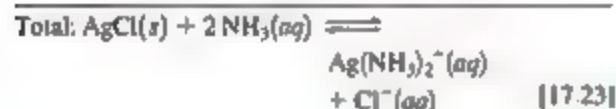
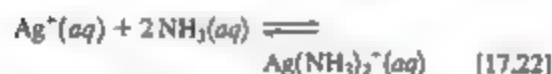
Exercícios relacionados: 17.100, 17.118

FORMAÇÃO DE ÍONS COMPLEXOS

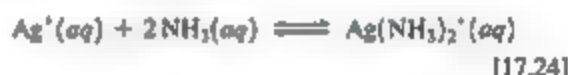
Uma propriedade característica dos íons metálicos é a sua capacidade de atuar como ácidos de Lewis na presença de moléculas de água, que agem como uma base de Lewis (Seção 16.11). Outras bases de Lewis (exceto água) também podem interagir com íons metálicos, em especial os íons de metais de transição. Tais interações podem afetar drasticamente a solubilidade de um sal metálico. Por exemplo, AgCl ($K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$) é dissolvido na presença de amônia aquosa porque Ag^+ interage com a base de Lewis NH_3, como mostra a **Figura 17.20**. Esse processo pode ser visto como a soma de duas reações:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [17.21]$$

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \quad [17.22]$$

$$\text{Total: } AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [17.23]$$

A presença de NH_3 impulsiona a reação para a direita — a dissolução de AgCl — à medida que $Ag^+(aq)$ é consumido para formar $Ag(NH_3)_2^+$, uma espécie bastante solúvel.

Para uma base de Lewis como NH_3 aumentar a solubilidade de um sal metálico, ela deve ser capaz de interagir mais fortemente com o íon metálico do que a água. Em outras palavras, NH_3 deve ser capaz de deslocar as moléculas de H_2O de solvatação (seções 13.11 e 16.11) para formar $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \quad [17.24]$$

O agrupamento de um íon metálico com as bases de Lewis ligadas a ele, como $Ag(NH_3)_2^+$, é chamado **íon complexo**. Os íons complexos são muito solúveis em água. A estabilidade de um íon complexo em solução aquosa pode ser julgada pelo tamanho da constante de equilíbrio para a sua formação, a partir do íon metálico hidratado. Por exemplo, a constante de equilíbrio para a Equação 17.24 é:

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}7 \times 10^7 \quad [17.25]$$

A constante de equilíbrio para esse tipo de reação é chamada **constante de formação**, K_f. As constantes de formação para vários íons complexos estão listadas na **Tabela 17.1**.

A regra geral é que a solubilidade de sais metálicos aumente na presença de bases de Lewis adequadas, como NH_3, CN^- ou OH^-, desde que o metal forme um complexo com a base. A capacidade de íons metálicos formarem complexos é um aspecto extremamente importante na química dessas espécies.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 17.15

Avaliação do equilíbrio envolvendo um íon complexo

Calcule a concentração de Ag^+ presente em solução no equilíbrio quando amônia concentrada é adicionada a uma solução 0,010 *M* de $AgNO_3$ para fornecer uma concentração no equilíbrio de $[NH_3] = 0{,}20$ *M*. Despreze a pequena variação de volume que ocorre quando NH_3 é adicionado.

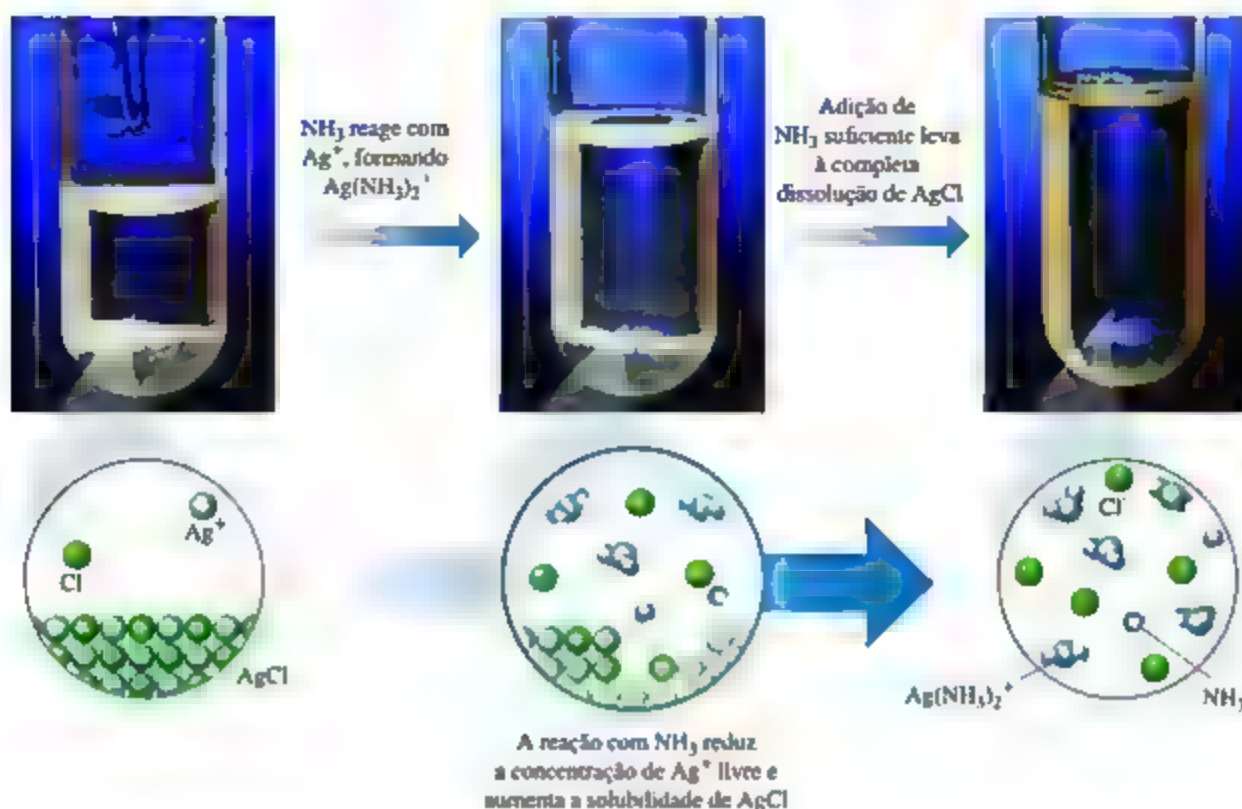



Figura 17.20 O $NH_3(aq)$ concentrado dissolve o $AgCl(s)$, que tem solubilidade muito baixa em água.

Tabela 17.1 Constantes de formação para alguns íons complexos de metal em água a 25°C.

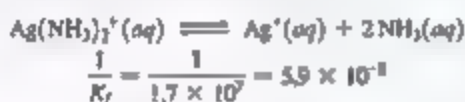
Íon complexo	K_f	Equação de equilíbrio
$Ag(NH_3)_2^+$	$1{,}7 \times 10^7$	$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$
$Ag(CN)_2^-$	1×10^{21}	$Ag^+(aq) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2{,}9 \times 10^{13}$	$Ag^+(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$
$CdBr_4^{2-}$	5×10^3	$Cd^{2+}(aq) + 4\,Br^-(aq) \rightleftharpoons CdBr_4^{2-}(aq)$
$Cr(OH)_4^-$	8×10^{29}	$Cr^{3+}(aq) + 4\,OH^-(aq) \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-(aq)$
$Co(SCN)_4^{2-}$	1×10^3	$Co^{2+}(aq) + 4\,SCN^-(aq) \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-}(aq)$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$
$Cu(CN)_4^{2-}$	1×10^{25}	$Cu^{2+}(aq) + 4\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2+}(aq)$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1{,}2 \times 10^9$	$Ni^{2+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$
$Fe(CN)_6^{4-}$	1×10^{35}	$Fe^{2+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}(aq)$
$Fe(CN)_6^{3-}$	1×10^{42}	$Fe^{3+}(aq) + 6\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}(aq)$

SOLUÇÃO

Analise A adição de $NH_3(aq)$ a $Ag^+(aq)$ forma $Ag(NH_3)_2^+$, como mostrado na Equação 17.22. Assim, deve-se determinar qual concentração de $Ag^+(aq)$ permanecerá sem se combinar quando a concentração de NH_3 é levada à 0,20 *M*, em uma solução originalmente de 0,010 *M* em $AgNO_3$.

Planeje Assumimos que $AgNO_3$ está completamente dissociado, dando Ag^+ 0,010 *M*. Visto que o valor de K_f para a formação de $Ag(NH_3)_2^+$ é bastante elevado, assumimos que praticamente todo Ag^+ é convertido em $Ag(NH_3)_2^+$ e abordamos o problema como se estivéssemos interessados na dissociação de $Ag(NH_3)_2^+$, e não em sua formação. Para facilitar essa abordagem, precisaremos reverter a Equação 17.22 e fazer a variação correspondente à constante de equilíbrio:

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq)$$

$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{1{,}7 \times 10^7} = 5{,}9 \times 10^{-8}$$

Resolva Se, inicialmente, $[Ag^+]$ é 0,010 *M*, então $[Ag(NH_3)_2^+]$ será 0,010 *M* após a adição de NH_3. Elaboramos uma tabela para resolver esse problema de equilíbrio. Observe que a concentração de NH_3 dada no problema é uma concentração no equilíbrio em vez de inicial.

	$Ag(NH_3)_2^+(aq)$	+ $Ag^+(aq)$	$\longrightarrow$ $2\,NH_3(aq)$
Inicial (*M*)	0,010	0	—
Variação (*M*)	$-x$	$+x$	—
Equilíbrio (*M*)	$(0{,}010 - x)$	x	0,20

Como a concentração de Ag^+ é muito pequena, podemos assumir que x é pequeno em comparação a 0,010. Substituindo esses valores na expressão da constante de equilíbrio para a dissociação de $Ag(NH_3)_2^+$, obtemos:

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{(x)(0{,}20)^2}{0{,}010} = 5{,}9 \times 10^{-8}$$

$$x = 1{,}5 \times 10^{-8}\,M = [Ag^+]$$

A formação do complexo $Ag(NH_3)_2^+$ reduz drasticamente a concentração de íon Ag^+ livre na solução.

Para praticar: exercício 1

Temos uma solução aquosa de nitrato de cromo(III) que titulamos com outra solução aquosa de hidróxido de sódio. Após a adição de certa quantidade de titulante, observamos a formação de um precipitado. Adicionamos mais solução de hidróxido de sódio e o precipitado se dissolve, restando novamente uma solução. O que acontecera? **(a)** O precipitado foi hidróxido de sódio, que tornou a se dissolver no volume maior. **(b)** O precipitado foi hidróxido de cromo, que se dissolveu quando foi adicionada mais solução, formando $Cr^{3+}(aq)$. **(c)** O precipitado foi hidróxido de cromo, que reagiu com mais hidróxido para produzir um íon complexo solúvel, $Cr(OH)_4^-$. **(d)** O precipitado foi nitrato de sódio, que reagiu com mais nitrato para produzir o íon complexo solúvel $Na(NO_3)_2^{2-}$.

Para praticar: exercício 2

Calcule $[Cr^{3+}]$ em equilíbrio com $Cr(OH)_4^-$ quando 0,010 mol de $Cr(NO_3)_3$ for dissolvido em 1 L de solução tamponada a um pH de 10,0.

ANFOTERISMO

Alguns hidróxidos e óxidos metálicos relativamente insolúveis em água dissolvem-se em soluções altamente ácidas e altamente básicas. Essas substâncias, chamadas **óxidos anfotéricos e hidróxidos anfotéricos***, são solúveis em ácidos e bases fortes porque elas próprias são capazes de se comportar como ácido ou base. Exemplos de substâncias anfóteras incluem óxidos e hidróxidos de Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} e Sn^{2+}.

Como outros óxidos metálicos e hidróxidos, as espécies anfóteras são dissolvidas em soluções ácidas porque seus ânions, O^{2-} ou OH^-, reagem com ácidos. Entretanto, o que torna os óxidos e os hidróxidos anfóteros especiais é que eles também se dissolvem em soluções fortemente básicas. Esse comportamento resulta da formação de ânions complexos contendo vários (normalmente quatro) hidróxidos ligados ao íon metálico (**Figura 17.21**).

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(aq) \quad [17.26]$$

A extensão da reação de um hidróxido metálico insolúvel com ácido ou base varia de acordo com o íon metálico envolvido. Muitos hidróxidos metálicos — $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$ — podem dissolver em uma solução ácida, mas não reagem com excesso de base. Esses hidróxidos não são anfóteros.

A purificação do minério de alumínio na fabricação do alumínio metálico fornece uma aplicação interessante da propriedade do anfoterismo. Como vimos, $Al(OH)_3$ é anfótero, enquanto $Fe(OH)_3$ não. O alumínio é encontrado em grandes quantidades como minério de

* Note que o termo *anfotérico* é aplicado ao comportamento de óxidos e hidróxidos insolúveis, dissolvidos em soluções ácidas ou básicas. O termo similar *anfótero* (Seção 16.2) refere-se mais genericamente a qualquer molécula ou íon que pode ganhar ou perder um próton.

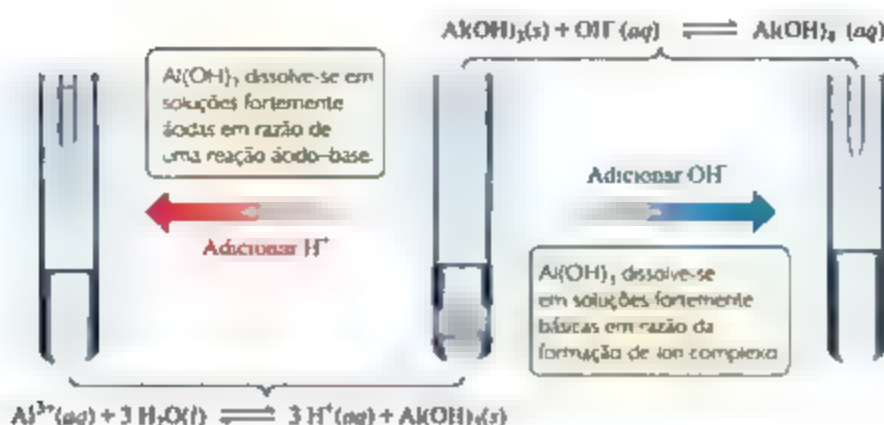



Figura 17.21 Anfoterismo. Alguns óxidos e hidróxidos metálicos, como $Al(OH)_3$, são anfotéricos. Isso significa que se dissolvem em soluções fortemente ácidas e fortemente básicas.

bauxita, que é essencialmente Al_2O_3 contaminado com Fe_2O_3. Quando a bauxita é adicionada à solução fortemente básica, Al_2O_3 dissolve-se porque o alumínio forma íons complexos, como $Al(OH)_4^-$. Entretanto, a impureza de Fe_2O_3 não é anfótera, permanecendo como um sólido. A solução é filtrada, livrando-se da impureza do ferro. O hidróxido de alumínio é, então, precipitado pela adição de um ácido. O hidróxido purificado recebe tratamentos adicionais e eventualmente produz alumínio metálico.

Reflita

Qual é a diferença entre uma substância anfotérica e uma substância anfótera?

17.6 | PRECIPITAÇÃO E SEPARAÇÃO DE ÍONS

O equilíbrio pode ser atingido ao começar pelas substâncias de qualquer lado de uma equação química. Por exemplo, o equilíbrio entre $BaSO_4(s)$, $Ba^{2+}(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$ (Equação 17.15) pode ser alcançado a partir de $BaSO_4$ sólido ou com soluções contendo Ba^{2+} e SO_4^{2-}. Se misturarmos uma solução aquosa de $BaCl_2$ com outra de Na_2SO_4, o $BaSO_4$ pode precipitar. Contudo, como podemos prever se um precipitado será formado sob várias condições?

Vale lembrar que usamos o quociente de reação, Q, na Seção 15.6 para determinar o sentido em que a reação deve prosseguir para atingir o equilíbrio. A forma de Q é a mesma que a expressão da constante de equilíbrio para uma reação, mas, em vez de apenas concentrações no equilíbrio, pode-se usar quaisquer concentrações a serem consideradas. O sentido no qual uma reação segue até atingir o equilíbrio depende da relação entre Q e K para a reação. Se $Q < K$, as concentrações do produto são muito baixas e as concentrações dos reagentes muito altas em relação às concentrações de equilíbrio, de modo que a reação seguirá para a direita (em direção aos produtos), a fim de atingir o equilíbrio. Por outro lado, se $Q > K$, as concentrações de produto são elevadas e as concentrações dos reagentes são muito baixas, fazendo com que a reação siga para a esquerda, a fim de atingir o equilíbrio. Se $Q = K$, a reação está em equilíbrio.

Para equilíbrios de produto de solubilidade, a relação entre Q e K_{ps} é exatamente igual à de outros equilíbrios. Para as reações de K_{ps}, os produtos são sempre os íons solúveis, e o reagente é o sólido em todas as vezes.

Assim, para equilíbrios de solubilidade

- Se $Q = K_{ps}$, o sistema está em equilíbrio. Isso significa que a solução está saturada, essa é a maior concentração que a solução pode atingir sem precipitar.
- Se $Q < K_{ps}$, a reação seguirá para a direita, em direção aos íons solúveis; nenhum precipitado será formado.
- Se $Q > K_{ps}$, a reação seguirá para a esquerda, em direção ao sólido: precipitados serão formados.

Para o caso da solução de sulfato de bário, calculamos $Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ e comparamos essa quantidade ao K_{ps} de sulfato de bário.

PRECIPITAÇÃO SELETIVA DE ÍONS

Os íons podem ser separados uns dos outros com base nas solubilidades de seus sais. Pense em uma solução contendo Ag^+ e Cu^{2+}. Se HCl é adicionado a essa solução, AgCl ($K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$) precipita, enquanto Cu^{2+} permanece em solução porque $CuCl_2$ é solúvel. A separação de íons em uma solução aquosa, usando um

EXERCÍCIO RESOLVIDO 17.16

Prevendo a formação de uma precipitação

Um precipitado será formado quando 0,10 L de $8{,}0 \times 10^{-3}$ *M* de $Pb(NO_3)_2$ for adicionado a 0,40 L de $5{,}0 \times 10^{-3}$ *M* de Na_2SO_4?

SOLUÇÃO

Analise O problema pede que seja determinado se um precipitado será ou não formado quando duas soluções de sal forem combinadas.

Planeje Devemos determinar as concentrações de todos os íons imediatamente na ocasião da mistura das soluções e comparar o valor de Q ao de K_{ps} para qualquer produto potencialmente insolúvel. Os possíveis produtos de metátese são $PbSO_4$ e $NaNO_3$. Como todos os sais de sódio, $NaNO_3$ é solúvel, mas $PbSO_4$ tem K_{ps} de $6{,}3 \times 10^{-7}$ (Apêndice D) e vai precipitar caso as concentrações dos íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} sejam altas o suficiente para que Q exceda K_{ps}.

Resolva Quando duas soluções são misturadas, o volume é 0,10 L + 0,40 L = 0,50 L. A quantidade de matéria de Pb^{2+} em 0,10 L de solução $8{,}0 \times 10^{-3}$ *M* de $Pb(NO_3)_2$ é:

$$(0{,}10\ \text{L})\left(\frac{8{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{\text{L}}\right) = 8{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

A concentração de Pb^{2+} em 0,50 L de mistura é, portanto,

$$[Pb^{2+}] = \frac{8{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{0{,}50\ \text{L}} = 1{,}6 \times 10^{-3}\ M$$

A quantidade de matéria de SO_4^{2-} em 0,40 L de solução $5{,}0 \times 10^{-3}$ *M* de Na_2SO_4 é:

$$(0{,}40\ \text{L})\left(\frac{5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{\text{L}}\right) = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Temos, então,

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0{,}50\ \text{L}} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ M$$

e

$$Q = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1{,}6 \times 10^{-3})(4{,}0 \times 10^{-3}) = 6{,}4 \times 10^{-6}$$

Visto que $Q > K_{ps}$, $PbSO_4$ precipitará.

Para praticar: exercício 1

Um sal insolúvel MA tem K_{ps} de $1{,}0 \times 10^{-10}$. Duas soluções, MNO_3 e NaA, são misturadas para obter uma solução final que é $1{,}0 \times 10^{-8}$ *M* em M^+ (*aq*) e $1{,}00 \times 10^{-7}$ *M* em A^- (*aq*). Um precipitado será formado?
(a) Sim.
(b) Não.

Para praticar: exercício 2

Um precipitado será formado quando 0,050 L de $2{,}0 \times 10^{-2}$ *M* de NaF for misturado com 0,010 L de $1{,}0 \times 10^{-2}$ *M* de $Ca(NO_3)_2$?

reagente que forma um precipitado com um ou mais (porém não todos) íons, é chamada *precipitação seletiva*.

O íon sulfeto é usado com frequência para separar íons metálicos porque as solubilidades dos sais sulfetos estendem-se sobre uma ampla faixa e dependem enormemente do pH da solução. Por exemplo, Cu^{2+} e Zn^{2+} podem ser separados ao injetar H_2S gasoso a uma solução acidificada contendo esses dois cátions. Como CuS ($K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$) é menos solúvel que ZnS ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$), CuS precipita da solução acidificada (pH = 1), enquanto ZnS não (**Figura 17.22**):

$$Cu^{2+}(aq) + H_2S(aq) \rightleftharpoons CuS(s) + 2\,H^+(aq) \quad [17.27]$$

O CuS pode ser separado da solução de Zn^{2+} por filtração, sendo dissolvido e, ao elevar ainda mais a concentração de H^+, as concentrações de equilíbrio dos compostos na Equação 17.27 são deslocadas para a esquerda.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 17.17

Precipitação seletiva

Uma solução contém $1{,}0 \times 10^{-2}$ *M* de Ag^+ e $2{,}0 \times 10^{-2}$ *M* de Pb^{2+}. Quando Cl^- é adicionado à solução, AgCl ($K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$) e $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-5}$) podem precipitar. Qual concentração de Cl^- é necessária para iniciar a precipitação de cada sal? Qual sal precipita primeiro?

SOLUÇÃO

Analise Deve-se determinar a concentração de Cl^- necessária para iniciar a precipitação a partir de uma solução contendo íons Ag^+ e Pb^{2+} e prever qual cloreto metálico iniciará a precipitação primeiro.

Planeje Com base nos valores de K_{ps} para os dois precipitados, devemos usar esses dados com as concentrações dos íons metálicos para calcular a concentração de íon Cl^- necessária para precipitar cada sal. O sal que requer a menor concentração de íons Cl^- precipitará primeiro.

Resolva Para AgCl, temos: $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \times 10^{-10}$

Como $[Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-2}$ *M*, a maior concentração de Cl^- que pode estar presente sem causar a precipitação de AgCl pode ser calculada a partir da expressão de K_{ps}.

$$K_{ps} = (1,0 \times 10^{-2})[Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-8} M$$

Qualquer Cl^- acima dessa concentração muito pequena fará com que AgCl precipite da solução. Procedendo de maneira similar para $PbCl_2$, temos:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$(2,0 \times 10^{-2})[Cl^-]^2 = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$[Cl^-]^2 = \frac{1,7 \times 10^{-5}}{2,0 \times 10^{-2}} = 8,5 \times 10^{-4}$$

$$[Cl^-] = \sqrt{8,5 \times 10^{-4}} = 2,9 \times 10^{-2} M$$

Portanto, uma concentração de Cl^- acima de $2,9 \times 10^{-2}$ M provocará a precipitação de $PbCl_2$.

Comparando as concentrações de Cl^- necessárias para precipitar cada sal, vemos que, à medida que Cl^- é adicionado à solução, AgCl precipitará primeiro, porque requer uma concentração muito menor de Cl^-. Assim, Ag^+ pode ser separado de Pb^{2+} pela lenta adição de Cl^-, de modo que a concentração de íon cloreto permaneça entre $1,8 \times 10^{-8}$ M e $2,9 \times 10^{-2}$ M.

Comentário A precipitação de AgCl manterá a concentração de Cl^- baixa até que a quantidade de matéria de Cl^- adicionado exceda a quantidade de matéria de Ag^+ na solução. Uma vez passado esse ponto, $[Cl^-]$ aumenta acentuadamente e $PbCl_2$ logo começará a precipitar.

Para praticar: exercício 1

Em que condições um composto iônico precipita a partir de uma solução dos seus íons constituintes?
(a) Sempre. (b) Quando $Q = K_{ps}$. (c) Quando Q é superior a K_{ps}. (d) Quando Q é inferior a K_{ps}. (e) Nunca, se for muito solúvel.

Para praticar: exercício 2

Uma solução consiste em Mg^{2+} 0,050 M e Cu^{2+} 0,050 M. Qual íon precipitará primeiro à medida que OH^- for adicionado? Qual é a concentração de OH^- necessária para começar a precipitação de cada cátion? [Considere $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-11}$ para $Mg(OH)_2$ e $K_{ps} = 4,8 \times 10^{-20}$ para $Cu(OH)_2$.]

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que aconteceria se, primeiro, o pH fosse elevado para 8 e, em seguida, fosse adicionado H_2S?

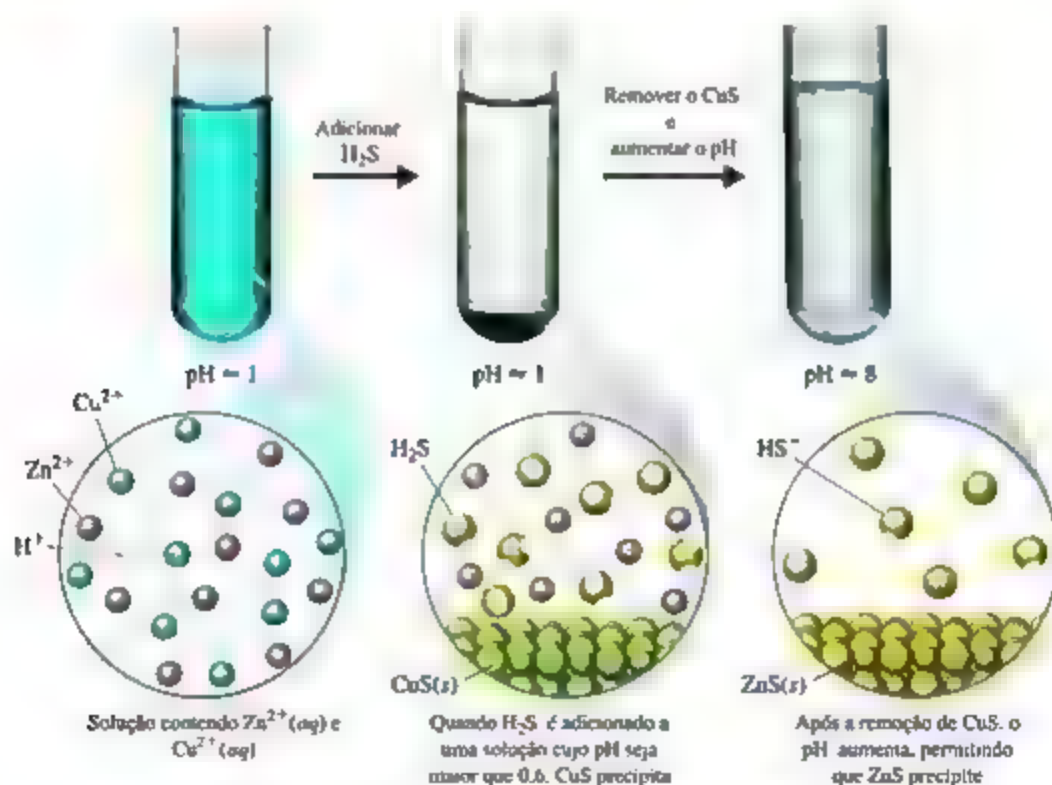



Figura 17.22 Precipitação seletiva. Neste exemplo, íons Cu^{2+} são separados de íons Zn^{2+}.

17.7 | ANÁLISE QUALITATIVA DE ELEMENTOS METÁLICOS

Nesta seção final, examinamos como os equilíbrios de solubilidade e a formação de íons complexos podem ser usados para detectar a presença de íons metálicos específicos em solução. Antes do desenvolvimento da instrumentação analítica moderna, era necessário analisar misturas de metais em amostras pelos chamados *métodos por via úmida*. Por exemplo, uma amostra metálica que poderia conter vários elementos metálicos era dissolvida em uma solução de ácido concentrado. Depois, essa mesma solução era testada de maneira sistemática para detectar a presença de vários íons metálicos.

A **análise qualitativa** determina apenas a presença ou a ausência de um íon metálico específico, enquanto a **análise quantitativa** determina a quantidade da substância que está presente. Embora os métodos por via úmida de análise qualitativa tenham se tornado menos importantes na indústria química, eles são muito usados em programas de laboratório de química geral para ilustrar os equilíbrios, ensinar propriedades de íons metálicos comuns em solução e desenvolver habilidades no laboratório. Geralmente, tais análises prosseguem em três estágios: (1) Os íons de cada grupo são separados com base nas propriedades de solubilidade. (2) Os íons individuais em cada grupo são separados pela dissolução seletiva de membros no grupo. (3) Os íons são identificados por meio de testes específicos.

Um esquema de uso geral divide os cátions comuns em cinco grupos, como mostrado na **Figura 17.23**. A ordem de adição dos reagentes é importante nesse esquema. As separações mais seletivas — que envolvem o menor número de íons — são realizadas primeiro. As reações usadas devem prosseguir até próximo do fim, de forma que qualquer concentração dos cátions que permanecem em solução seja muito pequena para interferir nos testes subsequentes.

Vamos examinar de perto cada um desses cinco grupos de cátions, analisando rapidamente a lógica usada nesse esquema de análise qualitativa.

Grupo 1. *Cloretos insolúveis:* dos íons metálicos comuns, apenas Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+} formam cloretos insolúveis. Portanto, quando HCl é adicionado à mistura de cátions, apenas AgCl, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$ precipitam, deixando os outros cátions em solução. A ausência de um precipitado indica que a solução inicial não tinha Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}

Grupo 2. *Sulfetos insolúveis em ácidos:* após qualquer cloreto insolúvel ter sido removido, a solução restante, agora ácida pelo tratamento com HCl, é tratada com H_2S. Visto que H_2S é um ácido fraco em comparação ao HCl, seu papel aqui consiste em agir como fonte de pequenas quantidades de sulfeto. Apenas os sulfetos metálicos mais insolúveis — CuS, Bi_2S_3, CdS, PbS, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3 e SnS_2 — precipitam (observe os valores muito pequenos de K_{ps} para alguns desses sulfetos no Apêndice D). Os íons metálicos cujos sulfetos são de alguma forma mais solúveis — por exemplo, ZnS ou NiS — permanecem em solução.

Grupo 3. *Hidróxidos e sulfetos insolúveis em base:* depois que a solução é filtrada para remover qualquer sulfeto insolúvel em ácido, a solução restante é ligeiramente alcalinizada e $(NH_4)_2S$ é adicionado. Nas soluções básicas, a concentração de S^{2-} é maior do que em soluções ácidas. Sob essas condições, os produtos iônicos para muitos dos sulfetos mais solúveis excedem seus valores de K_{ps} e, assim, a precipitação ocorre. Os íons metálicos precipitados nessa etapa são Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+}. (Os íons Al^{3+}, Fe^{3+} e Cr^{3+} não formam sulfetos insolúveis. Em vez disso, eles são precipitados como hidróxidos insolúveis, como mostra a Figura 17.23.)

Grupo 4. *Fosfatos insolúveis:* neste ponto, a solução contém apenas íons metálicos dos grupos 1A e 2A da tabela periódica. A adição de $(NH_4)_2HPO_4$ à solução básica precipita os elementos do grupo 2A Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+} porque esses metais formam fosfatos insolúveis.

Grupo 5. *Íons dos metais alcalinos e NH_4^+:* os íons que permanecem após a remoção dos fosfatos insolúveis são testados individualmente. Por exemplo, um teste de chama pode ser usado para determinar a presença de K^+, porque a chama torna-se violeta, cor característica se K^+ estiver presente (Figura 7.22).

Reflita

Se um precipitado se formar quando HCl for adicionado a uma solução aquosa, podemos chegar a quais conclusões sobre o conteúdo da solução?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se uma solução contivesse uma mistura de íons Cu^{2+} e Zn^{2+}, este esquema de separação funcionaria? Após qual etapa o primeiro precipitado seria observado?

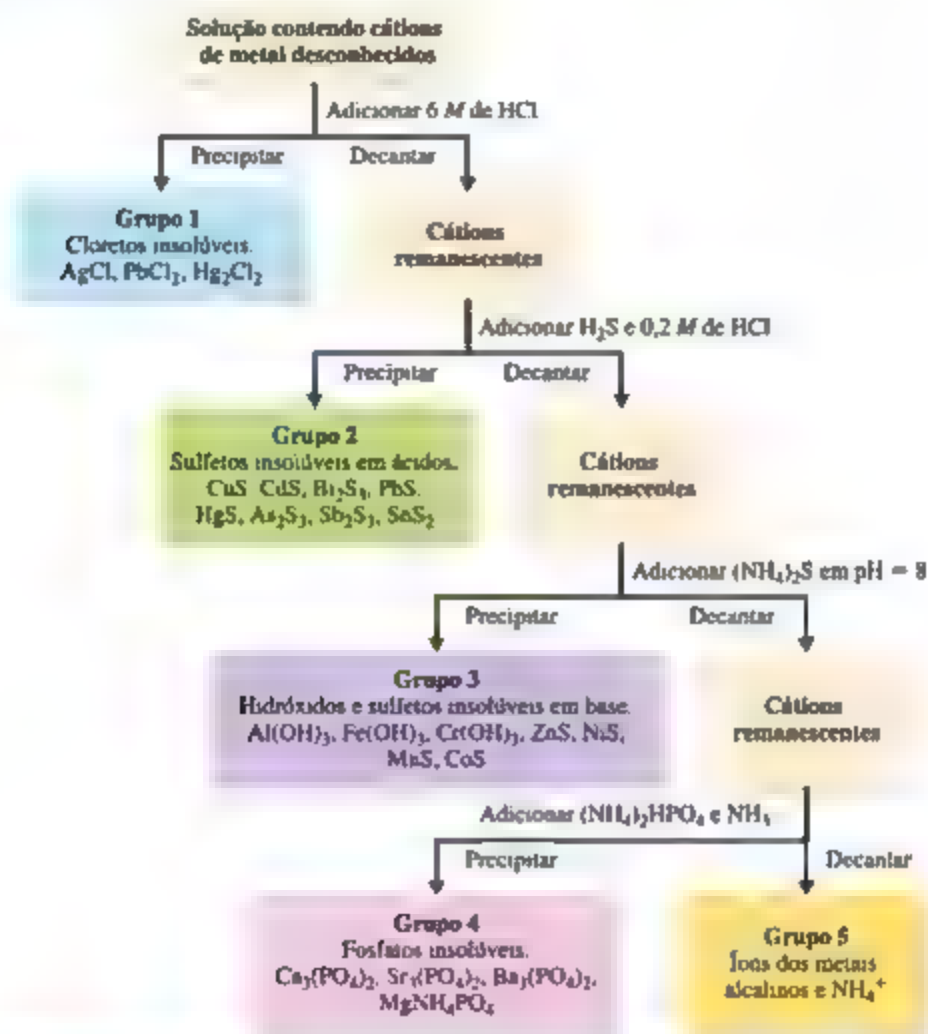



Figura 17.23 Análise qualitativa. O fluxograma mostra um regime comum para a identificação de cátions.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

Uma amostra de 1,25 L de $HCl(g)$ a 21 °C e 0,950 atm é injetada em 0,500 L de uma solução de NH_3 0,150 *M*. Calcule o pH da solução resultante, supondo que todo o HCl é dissolvido e que o volume da solução permaneça 0,500 L.

SOLUÇÃO

A quantidade de matéria do gás HCl é calculada a partir da lei do gás ideal.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0{,}950\text{ atm})(1{,}25\text{ L})}{(0{,}0821\text{ L-atm/mol-K})(294\text{ K})} = 0{,}0492\text{ mol de HCl}$$

A quantidade de matéria de NH_3 na solução é dada pelo produto do volume da solução e sua concentração.

$$\text{Mols de } NH_3 = (0{,}500\text{ L})(0{,}150\text{ mol de } NH_3/\text{L}) = 0{,}0750\text{ mol de } NH_3$$

O ácido HCl e a base NH_3 reagem, transferindo um próton de HCl para NH_3 e produzindo íons NH_4^+ e Cl^-.

$$HCl(g) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Para determinar o pH da solução, em primeiro lugar, calculamos a quantidade de cada reagente e produto presente ao final da reação. Visto que é possível assumir que essa reação de neutralização segue até o lado do produto quanto for possível, trata-se de um problema de reagente limitante.

	$HCl(g)$	$+ NH_3(aq)$	$\longrightarrow NH_4^+(aq)$	$+ Cl^-(aq)$
Antes da reação (mol)	0,0492	0,0750	0	0
Variação (reagente limitante) (mol)	−0,0492	−0,0492	+0,0492	+0,0492
Depois da reação (mol)	0	0,0258	0,0492	0,0492

Assim, a reação produz uma solução contendo uma mistura de NH_3, NH_4^+ e Cl^-. Aqui, NH_3 é uma base fraca ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$), NH_4^+ é seu ácido conjugado e Cl^- não é ácido nem básico. Consequentemente, o pH depende de $[NH_3]$ e $[NH_4^+]$.

$$[NH_3] = \frac{0,0258 \text{ mol de } NH_3}{0,500 \text{ L de solução}} = 0,0516\,M$$

$$[NH_4^+] = \frac{0,0492 \text{ mol de } NH_4^+}{0,500 \text{ L de solução}} = 0,0984\,M$$

Podemos calcular o pH aplicando K_b para NH_3 ou K_a para NH_4^+. Ao utilizar a expressão de K_b, temos:

	$NH_3(aq)$	$+ H_2O(l)$	$\rightleftharpoons NH_4^+(aq)$	$+ OH^-(aq)$
Inicial (M)	0,0516	—	0,0984	0
Variação (M)	$-x$	—	$+x$	$+x$
Equilíbrio (M)	$(0,0516 - x)$	—	$(0,0984 + x)$	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0,0984 + x)(x)}{(0,0516 - x)} \simeq \frac{(0,0984)x}{0,0516} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(0,0516)(1,8 \times 10^{-5})}{0,0984} = 9,4 \times 10^{-6}\,M$$

Consequentemente, $pOH = -\log(9,4 \times 10^{-6}) = 5,03$ e $pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 5,03 = 8,97$

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

EFEITO DO ÍON COMUM (SEÇÃO 17.1) Neste capítulo, estudamos vários tipos importantes de equilíbrio que ocorrem em solução aquosa. A ênfase primária recaiu sobre equilíbrios ácido–base em soluções contendo dois ou mais solutos e sobre equilíbrios de solubilidade. A dissociação de um ácido fraco ou uma base fraca é reprimida pela presença de um eletrólito forte, que fornece um íon comum ao equilíbrio (o **efeito do íon comum**).

TAMPÕES (SEÇÃO 17.2) Um tipo particularmente importante de mistura ácido–base é o de um par ácido–base conjugado fraco, que funciona como **solução tampão** (ou apenas chamada de **tampão**). A adição de pequenas quantidades de um ácido forte ou uma base forte à solução tampão provoca apenas pequenas variações no pH, porque o tampão reage com o ácido ou a base adicionada. (As reações ácido forte–base forte, ácido forte–base fraca e ácido fraco–base forte prosseguem praticamente até se completarem.) Normalmente, as soluções tampão são preparadas a partir de um ácido fraco e um sal desse ácido, ou de uma base fraca e um sal dessa base. Duas características fundamentais de uma solução tampão são a **capacidade tamponante** e a **faixa de pH**. O pH ideal de um tampão equivale ao pK_a do ácido (ou pK_b da base) usada para preparar o tampão. A relação entre pH, pK_a e concentrações de um ácido e respectiva base conjugada pode ser expressa pela **equação de Henderson–Hasselbalch**. É importante perceber que essa equação é uma aproximação, e mais cálculos pormenorizados podem ser necessários para obter as concentrações no equilíbrio.

TITULAÇÕES ÁCIDO–BASE (SEÇÃO 17.3) O gráfico do pH de um ácido (ou uma base) em função do volume de base (ou ácido) adicionada é chamado **curva de titulação de pH**. A curva de titulação de uma titulação de ácido forte–base forte exibe uma grande variação do pH na vizinhança imediata do ponto de equivalência; para essa titulação, no ponto de equivalência pH = 7. Para titulações de ácido forte–base fraca ou ácido fraco–base forte, a variação de pH na vizinhança do ponto de equivalência não é tão grande quanto para titulações de ácido forte–base forte, nem o pH será igual a 7 nesses casos. Em vez disso, é o pH da solução do sal que resulta da reação de neutralização. Por essa razão, recomenda-se escolher um indicador cuja mudança de

cor ocorra próximo ao pH no ponto de equivalência de titulações que envolvam ácidos fracos ou bases fracas. É possível calcular o pH em qualquer ponto da curva de titulação ao considerar, em primeiro lugar, os efeitos da reação ácido–base em concentrações de solução para, em seguida, examinar o equilíbrio que envolve as espécies restantes do soluto.

EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE (SEÇÃO 17.4) O equilíbrio entre um composto sólido e os seus íons em solução fornece um exemplo de equilíbrio heterogêneo. A **constante do produto de solubilidade** (ou simplesmente **produto de solubilidade**), K_{ps}, é uma constante de equilíbrio que expressa quantitativamente até que ponto o composto é dissolvido. Pode-se usar K_{ps} para calcular a solubilidade de um composto iônico, e a solubilidade pode ser usada para calcular K_{ps}.

FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE (SEÇÃO 17.5) Vários fatores experimentais, incluindo a temperatura, afetam as solubilidades de compostos iônicos em água. A solubilidade de um composto iônico ligeiramente solúvel diminui pela presença de um segundo soluto que fornece um íon comum (o efeito do íon comum). A solubilidade de compostos contendo ânions básicos aumenta à medida que a solução torna-se mais ácida (conforme o pH diminui). Sais com ânions de basicidade desprezível (ânions de ácidos fortes) não são afetados pelas variações de pH.

A solubilidade de sais metálicos também é afetada pela presença de certas bases de Lewis, que reagem com os íons metálicos para formar **íons complexos**. A formação de íon complexo em solução aquosa envolve a substituição de moléculas de água ligadas ao íon metálico por bases de Lewis (como NH_3 e CN^-). A extensão em que tal formação de complexo ocorre é expressa quantitativamente pela **constante de formação** para o íon complexo. **Óxidos e hidróxidos anfóteros** são aqueles ligeiramente solúveis, dissolvidos a partir da adição de ácido ou base.

PRECIPITAÇÃO E SEPARAÇÃO DE ÍONS (SEÇÃO 17.6) A comparação entre o quociente de reação, Q, e o valor do produto iônico, K_{ps}, pode ser usada para julgar se um precipitado será formado quando as soluções forem misturadas, ou se um sal ligeiramente solúvel será dissolvido sob várias condições. Ocorrerá a formação de precipitados quando $Q > K_{ps}$. Se dois sais têm solubilidades suficientemente diferentes, pode-se utilizar a precipitação seletiva para precipitar um íon, enquanto o outro fica em solução, separando efetivamente os dois íons.

ANÁLISE QUALITATIVA DE ELEMENTOS METÁLICOS (SEÇÃO 17.7) Os elementos metálicos variam enormemente nas solubilidades dos seus sais, no comportamento ácido–base e nas tendências de formar íons complexos. Essas diferenças podem ser usadas para separar e detectar a presença de íons em misturas. A **análise qualitativa** determina a presença ou a ausência de espécies em uma amostra, enquanto a **análise quantitativa** determina quanto de cada espécie está presente. A análise qualitativa de íons metálicos na solução pode ser realizada ao separar os íons em grupos com base nas reações de precipitação e ao analisar cada grupo em termos de íons metálicos individuais.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Descrever o efeito do íon comum (Seção 17.1).
- Explicar como funciona um tampão (Seção 17.2).
- Calcular o pH de uma solução tampão (Seção 17.2).
- Calcular o pH de uma solução tampão depois da adição de pequenas quantidades de um ácido forte ou uma base forte (Seção 17.2).
- Calcular as quantidades apropriadas de compostos para preparar um tampão a um dado pH (Seção 17.2).
- Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação ácido forte–base forte (Seção 17.3).
- Calcular o pH em qualquer ponto de uma titulação de ácido fraco–base forte ou base fraca–ácido forte (Seção 17.3).
- Descrever as diferenças entre as curvas de titulação de uma titulação ácido forte–base forte e aquelas em que o ácido ou a base é fraca (Seção 17.3).
- Estimar o pK_a de ácidos monopróticos ou polipróticos de curvas de titulação (Seção 17.3).
- Com base no valor de K_{ps}, solubilidade molar ou solubilidade em massa de uma substância, calcular as outras duas quantidades (Seção 17.4).
- Calcular a solubilidade molar na presença de um íon comum (Seção 17.5).
- Prever o efeito do pH na solubilidade (Seção 17.5).
- Prever se um precipitado será formado quando soluções são misturadas, comparando Q e K_{ps} (Seção 17.6).
- Calcular as concentrações de íons necessárias para iniciar uma precipitação (Seção 17.6).
- Explicar o efeito da formação de íons complexos na solubilidade (Seção 17.6).
- Explicar a lógica da identificação de íons metálicos em solução aquosa por uma série de reações (Seção 17.7).

EQUAÇÕES-CHAVE

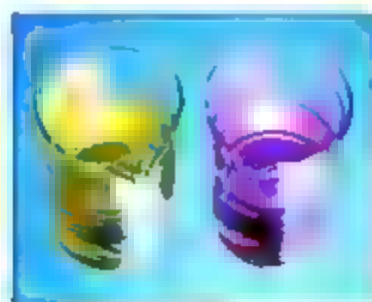
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \qquad [17.9]$$

A equação de Henderson–Hasselbalch, usada para estimar o pH de uma solução tampão a partir das concentrações de um par ácido–base conjugado.

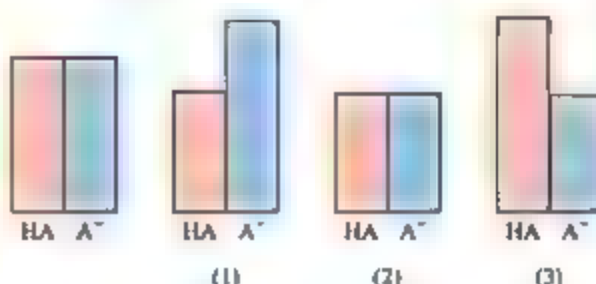
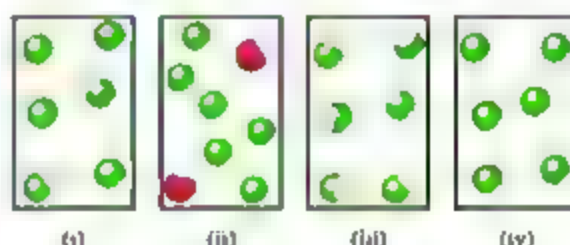
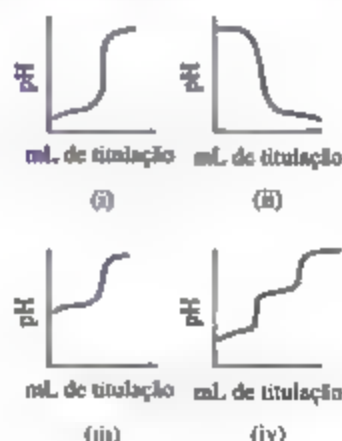
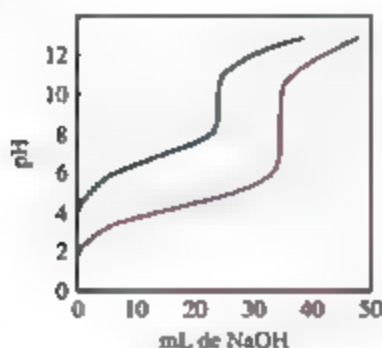
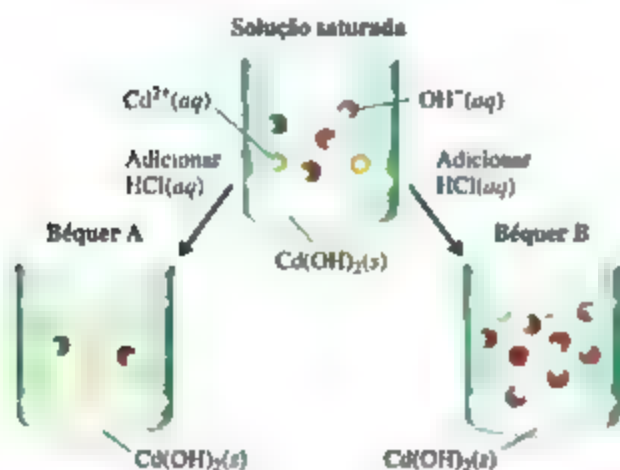
EXERCÍCIOS SELECIONADOS

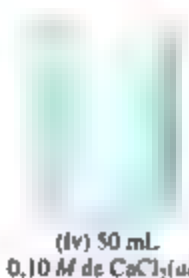
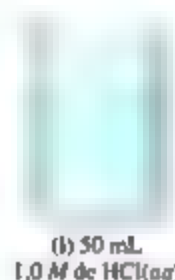
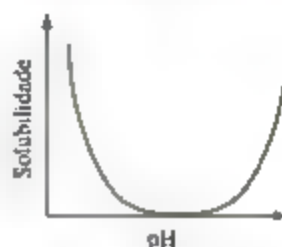
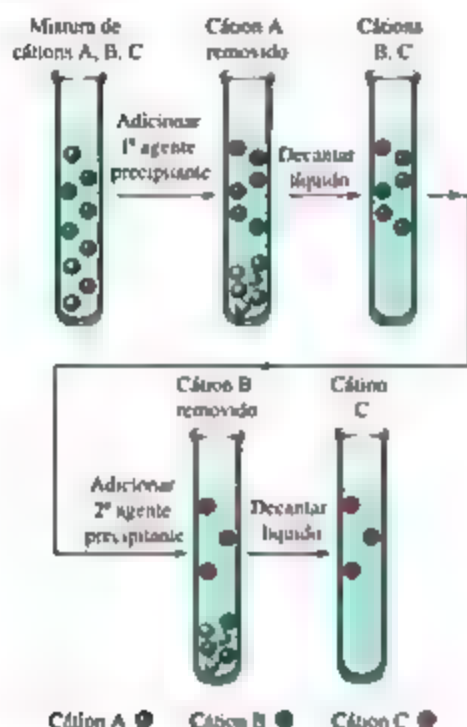
VISUALIZANDO CONCEITOS

17.1 Os quadros a seguir representam soluções aquosas contendo um ácido fraco, HA, e sua base conjugada, A^-. As moléculas de água, os íons hidrogenados e os cátions não são mostrados. Qual solução tem o pH mais alto? Explique. [Seção 17.1]

17.2 O béquer à direita contém uma solução de ácido acético 0,1 *M* com alaranjado de metila como indicador. O béquer à esquerda contém uma mistura de ácido acético 0,1 *M* e acetato de sódio 0,1 *M* com alaranjado de metila. **(a)** Com base na Figura 16.7, qual solução tem pH mais elevado? **(b)** Qual solução tem maior capacidade de manter seu pH quando pequenas quantidades de NaOH são dissociadas? Explique. [Seções 17.1 e 17.2]

17.3 Um tampão contém um ácido fraco, HA, e sua base conjugada. O ácido fraco tem pK_a de 4,5 e o tampão tem pH de 4,3. Sem fazer cálculos, determine quais destas possibilidades estão corretas. **(a)** $[HA] = [A^-]$, **(b)** $[HA] > [A^-]$ ou **(c)** $[HA] < [A^-]$. [Seção 17.2]

17.4 O diagrama a seguir representa um tampão composto por concentrações iguais de um ácido fraco, HA, e sua base conjugada, A^-. As alturas das colunas são proporcionais às concentrações dos componentes do tampão.

(a) Qual dos três desenhos — (1), (2) ou (3) — representa o tampão depois da adição de um ácido forte? **(b)** Qual dos três representa o tampão após a adição de uma base forte? **(c)** Qual dos três representa uma situação que não pode ocorrer a partir da adição de um ácido ou uma base? [Seção 17.2]

17.5 A figura a seguir representa soluções em diversas fases da titulação de um ácido fraco, HA, com NaOH. (Para facilitar a compreensão, os íons Na^+ e as moléculas de água foram omitidos.) A qual das seguintes regiões da curva de titulação cada quadro corresponde: **(a)** antes da adição de NaOH, **(b)** após a adição de NaOH, mas antes do ponto de equivalência, **(c)** no ponto de equivalência, **(d)** após o ponto de equivalência? [Seção 17.3]

17.6 Faça a correspondência entre as seguintes descrições de curvas de titulação com os diagramas a seguir de: **(a)** ácido forte adicionado a base forte, **(b)** base forte adicionada a ácido fraco, **(c)** base forte adicionada a ácido forte, **(d)** base forte adicionada a ácido poliprótico. [Seção 17.3]

17.7 Volumes iguais de dois ácidos são titulados com NaOH 0,10 *M*, resultando nas duas curvas de titulação apresentadas a seguir. **(a)** Qual curva corresponde à solução mais concentrada de ácido? **(b)** Qual corresponde ao ácido com maior K_a? [Seção 17.3]

17.8 Uma solução saturada de $Cd(OH)_2$ é mostrada no béquer do meio da figura a seguir. Se uma solução de ácido clorídrico for adicionada, a solubilidade de $Cd(OH)_2$ vai aumentar, causando a dissolução do sólido adicional. Qual das duas opções, béquer A ou béquer B, representa com precisão a solução depois que o equilíbrio é restabelecido? (Para facilitar a compreensão, as moléculas de água e os íons Cl^- foram omitidos.) [Seções 17.4 e 17.5]

17.9 Os gráficos a seguir representam o comportamento do $BaCO_3$ sob diversas circunstâncias. Em todos os casos, o eixo vertical indica a solubilidade do $BaCO_3$ e o eixo horizontal, a concentração de algum outro reagente. **(a)** Qual gráfico representa o que acontece com a solubilidade do $BaCO_3$ quando HNO_3 é adicionado? **(b)** Qual gráfico representa o que acontece com a solubilidade do $BaCO_3$ quando Na_2CO_3 é adicionado? **(c)** Qual gráfico representa o que acontece com a solubilidade do $BaCO_3$ quando $NaNO_3$ é adicionado? [Seção 17.5]

17.10 $Ca(OH)_2$ tem K_{ps} de $6{,}5 \times 10^{-6}$. **(a)** Se 0,370 g de $Ca(OH)_2$ for adicionado a 500 mL de água e a mistura levada a atingir o equilíbrio, a solução será saturada? **(b)** Se 50 mL da solução na parte (a) forem adicionados a cada béquer mostrado a seguir, em quais deles um precipitado será formado? Nos casos em que um precipitado é formado, qual é a sua identidade? [Seção 17.6]

17.11 O gráfico a seguir mostra a solubilidade de um sal em função do pH. Qual das seguintes opções explica a forma desse gráfico? **(a)** Nenhuma, esse comportamento não é possível. **(b)** Um sal solúvel reage com ácido para formar um precipitado, e o ácido adicionado reage com esse produto para sua dissolução. **(c)** Um sal solúvel forma um hidróxido insolúvel e, então, uma base adicional reage com esse produto para sua dissolução. **(d)** A solubilidade do sal aumenta com o pH e depois diminui por causa do calor gerado pelas reações de neutralização. [Seção 17.5]

17.12 Três cátions, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Ag^{+}, são separados por meio de dois agentes precipitantes. Com base na Figura 17.23, quais dois agentes de precipitação poderiam ser usados? Usando esses agentes, indique qual dos cátions é A, qual é B e qual é C. [Seção 17.7]

EFEITO DO ÍON COMUM (SEÇÃO 17.1)

17.13 Qual das seguintes afirmações sobre o efeito do íon comum está correta? (a) A solubilidade de um sal MA é reduzida em uma solução que já contém M^{+} ou A^{-}. (b) Íons comuns alteram a constante de equilíbrio para a reação de um sólido iônico com água. (c) O efeito do íon comum não se aplica a íons incomuns como SO_3^{2-}. (d) A solubilidade de um sal MA é afetada igualmente pela adição de A^{-} ou de um íon não comum.

17.14 Analise o equilíbrio

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^{+}(aq) + OH^{-}(aq)$$

Suponha que um sal de HB^{+} é adicionado a uma solução de B no estado de equilíbrio. (a) A constante de equilíbrio para a reação vai aumentar, diminuir ou permanecer estável? (b) A concentração de $B(aq)$ vai aumentar, diminuir ou permanecer estável? (c) O pH da solução vai aumentar, diminuir ou permanecer estável?

17.15 Use as informações do Apêndice D para calcular o pH de (a) uma solução 0,060 *M* em propionato de potássio (C_2H_5COOK ou $KC_3H_5O_2$) e 0,085 *M* em ácido propiônico (C_2H_5COOK ou $HC_3H_5O_2$); (b) uma solução 0,075 *M* em trimetilamina ($(CH_3)_3N$) e 0,10 *M* em cloreto de trimetilamônio ($(CH_3)_3NHCl$); (c) uma solução preparada pela mistura de 50,0 mL de ácido acético 0,15 *M* e 50,0 mL de acetato de sódio 0,20 *M*.

17.16 Com base nas informações do Apêndice D, calcule o pH de (a) uma solução 0,250 *M* em formato de sódio (HCOONa) e 0,100 *M* em ácido fórmico (HCOOH), (b) uma solução 0,510 *M* em piridina (C_5H_5N) e 0,450 *M* em cloreto de piridínio (C_5H_5NHCl), (c) uma solução preparada ao combinar 55 mL de ácido fluorídrico 0,050 *M* com 125 mL de fluoreto de sódio 0,10 *M*.

17.17 (a) Calcule o percentual de ionização do ácido butanoico 0,0075 *M* ($K_a = 1,5 \times 10^{-5}$). (b) Calcule o percentual de ionização de ácido butanoico 0,0075 *M* em uma solução contendo butanoato de sódio 0,085 *M*.

17.18 (a) Calcule o percentual de ionização de ácido lático 0,125 *M* ($K_a = 1,4 \times 10^{-4}$). (b) Calcule o percentual de ionização de ácido lático 0,125 *M* em uma solução contendo lactato de sódio 0,0075 *M*.

TAMPÕES (SEÇÃO 17.2)

17.19 Qual das seguintes soluções é um tampão? (a) CH_3COOH 0,10 *M* e CH_3COONa 0,10 *M*, (b) CH_3COOH 0,10 *M*, (c) HCl 0,10 *M* e NaCl 0,10 *M*, (d) Alternativas a e d, (e) Alternativas a, b e c.

17.20 Qual das seguintes soluções é um tampão? (a) Uma solução preparada com a mistura de 100 mL de CH_3COOH 0,100 *M* e 50 mL de NaOH 0,100 *M*, (b) uma solução preparada com a mistura de 100 mL de CH_3COOH 0,100 *M* e 500 mL de NaOH 0,100 *M*, (c) uma solução preparada com a mistura de 100 mL de CH_3COOH 0,100 *M* e 50 mL de HCl 0,100 *M*, (d) uma solução preparada com a mistura de 100 mL de CH_3COOK 0,100 *M* e 50 mL de KCl 0,100 *M*.

17.21 (a) Calcule o pH de uma solução tampão de 0,12 *M* em ácido lático e 0,11 *M* em lactato de sódio. (b) Calcule o pH de uma solução tampão formada pela mistura de 85 mL de ácido lático 0,13 *M* com 95 mL de lactato de sódio 0,15 *M*.

17.22 (a) Calcule o pH de uma solução tampão de 0,105 *M* em $NaHCO_3$ e 0,125 *M* em Na_2CO_3. (b) Calcule o pH de uma solução formada pela mistura de 65 mL de $NaHCO_3$ 0,20 *M*, com 75 mL de Na_2CO_3 0,15 *M*.

17.23 Uma solução tampão é preparada pela adição de 20,0 g de acetato de sódio (CH_3COONa) a 500 mL de uma solução de ácido acético 0,150 *M* (CH_3COOH). (a) Determine o pH do tampão.

(b) Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de ácido clorídrico são adicionadas ao tampão. **(c)** Escreva a equação iônica para a reação completa que ocorre quando algumas gotas de solução de hidróxido de sódio são adicionadas ao tampão.

17.24 Uma solução tampão é preparada pela adição de 10,0 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) a 250 mL de solução de NH_3 1,00 *M*. **(a)** Qual é o pH desse tampão? **(b)** Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de ácido nítrico são adicionadas ao tampão. **(c)** Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de solução de hidróxido de potássio são adicionadas ao tampão.

17.25 Você deve preparar uma solução tampão de pH = 3,00, partindo de 1,25 L de uma solução 1,00 *M* de ácido fluorídrico (HF) e qualquer valor que precise de fluoreto de sódio (NaF). **(a)** Qual é o pH da solução de ácido fluorídrico antes da adição de fluoreto de sódio? **(b)** Quantos gramas de fluoreto de sódio devem ser adicionados para preparar a solução tampão? Despreze a pequena variação de volume que ocorre quando o fluoreto de sódio é adicionado.

17.26 Você deve preparar uma solução tampão de pH = 4,00, partindo de 1,50 L de solução de ácido benzoico 0,0200 *M* (C_6H_5COOH) e qualquer quantidade que precise de benzoato de sódio (C_6H_5COONa). **(a)** Qual é o pH da solução de ácido benzoico antes da adição de benzoato de sódio? **(b)** Quantos gramas de benzoato de sódio devem ser adicionados para preparar a solução tampão? Despreze a pequena variação de volume que ocorre quando o benzoato de sódio é adicionado.

17.27 Um tampão contém 0,10 mol de ácido acético e 0,13 mol de acetato de sódio em 1,00 L. **(a)** Qual é o pH desse tampão? **(b)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,02 mol de KOH? **(c)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,02 mol de HNO_3?

17.28 Um tampão contém 0,15 mols de ácido propiônico (C_2H_5COOH) e 0,10 mols de propionato de sódio (C_2H_5COONa) em 1,20 L. **(a)** Qual é o pH desse tampão? **(b)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,01 mol de NaOH? **(c)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,01 mol de HI?

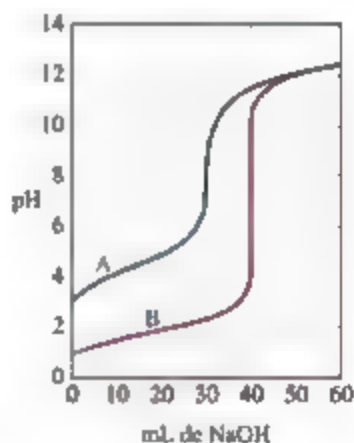
17.29 **(a)** Qual é a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 no sangue de pH 7,4? **(b)** Qual é a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 em um maratonista exausto, cujo pH no sangue é 7,1?

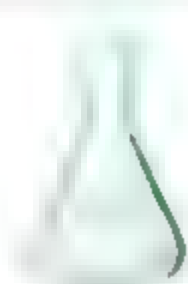
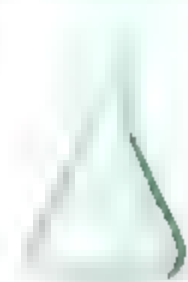
17.30 Um tampão que consiste em $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} ajuda a controlar o pH de fluidos fisiológicos. Muitos refrigerantes também usam esse sistema tampão. Qual é o pH de um refrigerante em que os principais ingredientes do tampão são 6,5 g de NaH_2PO_4 e 8,0 g de Na_2HPO_4 por 355 mL de solução?

17.31 Você deve preparar uma solução tampão de pH 3,50, tendo disponíveis as seguintes soluções de 0,10 *M*: HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, HCOONa, CH_3COONa e NaH_2PO_4. Quais soluções você escolheria? Quantos mililitros de cada solução você usaria para preparar cerca de 1 L do tampão?

17.32 Você deve preparar uma solução tampão de pH 5,00, tendo disponíveis as seguintes soluções de 0,10 *M*: HCOOH, HCOONa, CH_3COOH, CH_3COONa, HCN e NaCN. Quais soluções você escolheria? Quantos mililitros de cada solução você usaria para preparar cerca de 1 L do tampão?

TITULAÇÕES ÁCIDO–BASE (SEÇÃO 17.3)

17.33 O gráfico a seguir mostra as curvas de titulação para dois ácidos monopróticos. **(a)** Qual curva é a de um ácido forte? **(b)** Qual é o pH aproximado no ponto de equivalência de cada titulação? **(c)** 40,0 mL de cada ácido foram titulados com uma base 0,100 *M*. Qual ácido é o mais concentrado? **(d)** Estime o pK_a do ácido fraco.

17.34 Compare a titulação de um ácido monoprótico forte com uma base forte e a titulação de um ácido monoprótico fraco com uma base forte. Assuma que as soluções ácidas fortes e fracas tenham, inicialmente, concentrações iguais. Indique se as afirmações a seguir são verdadeiras ou falsas. **(a)** É necessária maior quantidade de base para atingir o ponto de equivalência para o ácido forte do que para o ácido fraco. **(b)** O pH no início da titulação é mais baixo para o ácido fraco do que para o ácido forte. **(c)** O pH no ponto de equivalência é 7, não importando qual é o ácido titulado.

17.35 As amostras de ácido nítrico e ácido acético mostradas aqui são tituladas com uma solução de NaOH (*aq*) a 0,100 *M*.

25,0 mL de 1,0 *M* de $HNO_3(aq)$

25,0 mL de 1,0 *M* de $CH_3COOH(aq)$

Determine se cada uma das seguintes afirmações a respeito dessas titulações é verdadeira ou falsa.

(a) É necessário um volume maior de NaOH (*aq*) para atingir o ponto de equivalência na titulação de HNO_3.

(b) O pH no ponto de equivalência da titulação de HNO_3 será inferior ao valor do pH no ponto de equivalência da titulação de CH_3COOH.

(c) A fenolftaleína seria um indicador apropriado para ambas as titulações.

17.36 Determine se cada uma das seguintes afirmações a respeito das titulações no Exercício 17.35 é verdadeira ou falsa.

(a) O pH no início das duas titulações será igual.

(b) As curvas de titulação serão ambas essencialmente as mesmas, passado o ponto de equivalência.

(c) O vermelho de metila seria um indicador apropriado para ambas as titulações.

17.37 Preveja se o pH no ponto de equivalência de cada uma das seguintes titulações é igual, superior ou inferior a 7: **(a)** $NaHCO_3$ titulado com NaOH, **(b)** NH_3 titulado com HCl, **(c)** KOH titulado com HBr

17.38 Preveja se o pH no ponto de equivalência de cada uma das seguintes titulações é igual, superior ou inferior a 7: **(a)** ácido fórmico titulado com NaOH, **(b)** hidróxido de cálcio titulado com ácido perclórico, **(c)** piridina titulada com ácido nítrico.

17.39 Como mostra a Figura 16.8, o indicador azul de bromotimol tem duas alterações de cor. Qual alteração de cor será normalmente mais apropriada para a titulação de um ácido fraco com uma base forte?

17.40 Suponha que 30,0 mL de uma solução 0,10 *M* de uma base fraca B que aceita um próton sejam titulados com uma solução 0,10 *M* do ácido monoprótico forte HA. **(a)** Quantos mols de HA foram adicionados no ponto de equivalência? **(b)** Qual é a forma predominante de B no ponto de equivalência? **(c)** O pH é igual, menor ou maior que 7 no ponto de equivalência? **(d)** Qual indicador, fenolftaleína ou vermelho de metila, é provavelmente a melhor escolha para essa titulação?

17.41 Quantos mililitros de NaOH 0,0850 *M* são necessários para titular cada uma das seguintes soluções ao ponto de equivalência: **(a)**, 40,0 mL de HNO_3 0,0900 *M*, **(b)** 35,0 mL de CH_3COOH 0,0850 *M*, **(c)** 50,0 mL de uma solução que contém 1,85 g de HCl por litro?

17.42 Quantos mililitros de HCl 0,105 *M* são necessários para titular cada uma das seguintes soluções ao ponto de equivalência: **(a)** 45,0 mL de NaOH 0,0950 *M*, **(b)** 22,5 mL de NH_3 0,118 *M*, **(c)** 125,0 mL de uma solução que contém 1,35 g de NaOH por litro?

17.43 Uma amostra de 20,0 mL de uma solução de HBr 0,200 *M* é titulada com solução de NaOH 0,200 *M*. Calcule o pH da solução depois da adição dos seguintes volumes de base: **(a)** 15,0 mL, **(b)** 19,9 mL, **(c)** 20,0 mL, **(d)** 20,1 mL, **(e)** 35,0 mL.

17.44 Uma amostra de 20,0 mL de KOH 0,150 *M* é titulada com uma solução de $HClO_4$ 0,125 *M*. Calcule o pH após a adição dos seguintes volumes. **(a)** 20,0 mL, **(b)** 23,0 mL, **(c)** 24,0 mL, **(d)** 25,0 mL, **(e)** 30,0 mL.

17.45 Uma amostra de 35,0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0,150 *M* é titulada com uma solução de NaOH 0,150 *M*. Calcule o pH depois da adição dos seguintes volumes de base: **(a)** 0 mL, **(b)** 17,5 mL, **(c)** 34,5 mL, **(d)** 35,0 mL, **(e)** 35,5 mL, **(f)** 50,0 mL.

17.46 Pense na titulação de 30,0 mL de NH_3 0,050 *M* com HCl 0,025 *M*. Calcule o pH depois da adição dos seguintes volumes de titulante: **(a)** 0 mL, **(b)** 20,0 mL, **(c)** 59,0 mL, **(d)** 60,0 mL, **(e)** 61,0 mL, **(f)** 65,0 mL.

17.47 Calcule o pH no ponto de equivalência para a titulação de soluções de 0,200 *M* de cada uma das seguintes bases com HBr 0,200 *M*: **(a)** hidróxido de sódio (NaOH), **(b)** hidroxilamina (NH_2OH), **(c)** anilina ($C_6H_5NH_2$).

17.48 Calcule o pH no ponto de equivalência da titulação de soluções de 0,100 *M* de cada um dos seguintes com NaOH 0,080 *M*: **(a)** ácido bromídrico (HBr), **(b)** ácido cloroso ($HClO_2$), **(c)** ácido benzoico (C_6H_5COOH).

EQUILÍBRIOS DE SOLUBILIDADE E FATORES QUE AFETAM A SOLUBILIDADE (SEÇÕES 17.4 E 17.5)

17.49 Indique se cada afirmação a seguir é verdadeira ou falsa.

(a) A solubilidade de um sal pouco solúvel pode ser expressa em unidades de mols por litro.

(b) O produto de solubilidade de um sal pouco solúvel é simplesmente o quadrado da solubilidade.

(c) A solubilidade de um sal pouco solúvel é independente da presença de um íon comum.

(d) O produto de solubilidade de um sal pouco solúvel é independente da presença de um íon comum.

17.50 A solubilidade de dois sais ligeiramente solúveis de M^{2+}, MA e MZ_2, é igual, 4×10^{-4} *M*. (a) Qual tem o maior valor numérico para a constante do produto de solubilidade? (b) Em uma solução saturada de cada sal em água, qual tem concentração mais elevada de M^{2+}? (c) Ao adicionar um volume igual de uma solução saturada em MA a outra saturada de MZ_2, qual seria a concentração no equilíbrio do cátion, M^{2+}?

17.51 (a) Por que a concentração de sólido não dissolvido não é incluída explicitamente na expressão para a constante do produto de solubilidade? (b) Escreva a expressão para o produto de solubilidade de cada um dos seguintes eletrólitos fortes: AgI, $SrSO_4$, $Fe(OH)_2$ e Hg_2Br_2.

17.52 (a) Verdadeiro ou falso: "solubilidade" e "constante do produto de solubilidade" representam o mesmo número para um dado composto. (b) Escreva a expressão para a constante do produto de solubilidade de cada um destes compostos iônicos: $MnCO_3$, $Hg(OH)_2$ e $Cu_3(PO_4)_2$.

17.53 (a) Se a solubilidade molar de CaF_2 a 35 °C é $1{,}24 \times 10^{-3}$ *M*, qual a K_{ps} a essa temperatura? (b) Constata-se a dissolução de $1{,}1 \times 10^{-2}$ g de SrF_2 por 100 mL de solução aquosa a 25 °C. Calcule o produto de solubilidade para SrF_2. (c) K_{ps} de $Ba(IO_3)_2$ a 25 °C é $6{,}0 \times 10^{-10}$. Qual é a solubilidade molar de $Ba(IO_3)_2$?

17.54 (a) A solubilidade molar de $PbBr_2$ a 25 °C é $1{,}0 \times 10^{-2}$ *M*. Calcule K_{ps}. (b) Se há dissolução de 0,0490 g de $AgIO_3$ por litro de solução, calcule a constante do produto de solubilidade. (c) Utilizando o valor apropriado de K_{ps} do Apêndice D, calcule o pH de uma solução saturada de $Ca(OH)_2$.

17.55 Uma solução de 1,00 L saturada a 25 °C com oxalato de cálcio (CaC_2O_4) contém 0,0061 g de CaC_2O_4. Calcule a constante do produto de solubilidade para esse sal a 25 °C.

17.56 Uma solução de 1,00 L saturada a 25 °C com iodeto de chumbo (II) contém 0,54 g de PbI_2. Calcule a constante do produto de solubilidade desse sal a 25 °C.

17.57 Com base no Apêndice D, calcule a solubilidade molar de AgBr em (a) água pura, (b) $3{,}0 \times 10^{-2}$ *M* de solução de $AgNO_3$, (c) solução de NaBr 0,10 *M*.

17.58 Calcule a solubilidade do LaF_3 em gramas por litro em (a) água pura, (b) solução de KF 0,010 *M*, (c) solução de $LaCl_3$ 0,050 *M*.

17.59 Considere um béquer contendo uma solução saturada de CaF_2 em equilíbrio com $CaF_2(s)$ não dissolvido. $CaCl_2$ sólido é, então, adicionado à solução. (a) A quantidade de CaF_2 sólido no fundo do béquer aumenta, diminui ou permanece estável? (b) A concentração de íons Ca^{2+} em solução aumenta ou diminui? (c) A concentração de íons F^- em solução aumenta ou diminui?

17.60 Considere um béquer contendo uma solução saturada de PbI_2 em equilíbrio com $PbI_2(s)$ não dissolvido. Adiciona-se sólido KI a essa solução. (a) A quantidade de PbI_2 sólido no fundo do béquer aumenta, diminui ou permanece estável? (b) A concentração de íons Pb^{2+} em solução aumenta ou diminui? (c) A concentração de íons I^- em solução aumenta ou diminui?

17.61 Calcule a solubilidade de $Mn(OH)_2$ em gramas por litro quando tamponada a pH (a) 7,0, (b) 9,5, (c) 11,8.

17.62 Calcule a solubilidade molar de $Ni(OH)_2$ quando tamponada a pH (a) 8,0, (b) 10,0, (c) 12,0.

17.63 Qual dos seguintes sais será substancialmente mais solúvel em solução ácida do que em água pura: (a) $ZnCO_3$, (b) ZnS, (c) BiI_3, (d) AgCN, (e) $Ba_3(PO_4)_2$?

17.64 Para cada um dos seguintes sais ligeiramente solúveis, escreva a equação iônica simplificada, se for o caso, para a reação com um ácido forte: (a) MnS, (b) PbF_2, (c) $AuCl_3$, (d) $Hg_2C_2O_4$, (e) CuBr.

17.65 Com base nos valores de K_f listados na Tabela 17.1, calcule a concentração de Ni^{2+} em 1,0 L de uma solução que contém um total de 1×10^{-3} mol de íon níquel (II) e que é 0,20 *M* em NH_3.

17.66 Para qual concentração final de NH_3 uma solução deve ser ajustada para dissolver apenas 0,020 mol de NiC_2O_4 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-10}$) em 1,0 L de solução? (*Dica:* despreze a hidrólise de $C_2O_4^{2-}$ porque a solução será muito básica.)

17.67 Use valores de K_{ps} para AgI e K_f para $Ag(CN)_2^-$ para (a) calcular a solubilidade molar de AgI em água pura, (b) calcular a constante de equilíbrio

para a reação de $AgI(s) + 2\,CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq) + I^-(aq)$, (c) determinar a solubilidade molar de AgI em uma solução de NaCN 0,100 *M*.

17.68 Com base no valor de K_{ps} para Ag_2S, de K_{a1} e K_{a2} para H_2S e de $K_f = 1,1 \times 10^5$ para $AgCl_2^-$, calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação:

$$Ag_2S(s) + 4\,Cl^-(aq) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons 2\,AgCl_2^-(aq) + H_2S(aq)$$

PRECIPITAÇÃO E SEPARAÇÃO DE ÍONS (SEÇÃO 17.6)

17.69 (a) Haverá precipitação de $Ca(OH)_2$ se o pH da solução de $CaCl_2$ 0,050 *M* for ajustada a 8,0? (b) Haverá precipitação de Ag_2SO_4 se 100 mL de $AgNO_3$ 0,050 *M* forem misturados com 10 mL de uma solução $5,0 \times 10^{-2}$ *M* de Na_2SO_4?

17.70 (a) Haverá precipitação de $Co(OH)_2$ se o pH da solução 0,020 *M* de $Co(NO_3)_2$ for ajustado a 8,5? (b) Haverá precipitação de $AgIO_3$ se 20 mL de $AgIO_3$ 0,010 *M* forem misturados com 10 mL de $NaIO_3$ 0,015 *M*? (K_{ps} de $AgIO_3$ é $3,1 \times 10^{-8}$).

17.71 Calcule o pH mínimo necessário para precipitar $Mn(OH)_2$ tão completamente que a concentração de Mn^{2+} seja menor que 1 μg por litro [1 parte por bilhão (ppb)].

17.72 Suponha que uma amostra de 10 mL de uma solução deva ser testada para íon I^-, adicionando-se uma gota (0,2 mL) de $Pb(NO_3)_2$ 0,10 *M*. Qual é a quantidade mínima de gramas de I^- que deve estar presente para que haja formação de $PbI_2(s)$?

17.73 Uma solução contém $2,0 \times 10^{-4}$ *M* de Ag^+ e $1,5 \times 10^{-3}$ *M* de Pb^{2+}. Com adição de NaI, qual se precipitará primeiro: AgI ($K_{ps} = 8,3 \times 10^{-17}$) ou PbI_2 ($K_{ps} = 7,9 \times 10^{-9}$)? Especifique a concentração de I^- necessária para iniciar a precipitação.

17.74 Uma solução de Na_2SO_4 é adicionada gota a gota a uma solução 0,010 *M* em Ba^{2+} e 0,010 *M* em Sr^{2+}. (a) Qual concentração de SO_4^{2-} é necessária para iniciar a precipitação? (Despreze variações de volume. $BaSO_4$: $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$; $SrSO_4$, $K_{ps} = 3,2 \times 10^{-7}$) (b) Qual cátion precipita primeiro? (c) Qual é a concentração de SO_4^{2-} quando o segundo cátion começa a precipitar?

17.75 Uma solução contém três ânions com as seguintes concentrações: CrO_4^{2-} 0,20 *M*, CO_3^{2-} 0,10 *M* e Cl^- 0,010 *M*. Se uma solução diluída de $AgNO_3$ for adicionada lentamente à solução, qual é o primeiro composto a precipitar: Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1,2 \times 10^{-12}$), Ag_2CO_3 ($K_{ps} = 8,1 \times 10^{-12}$) ou AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$)?

17.76 Uma solução de Na_2SO_4 1,0 *M* é adicionada lentamente a 10,0 mL de uma solução 0,20 *M* em Ca^{2+} e 0,30 *M* em Ag^+. (a) Qual composto vai precipitar primeiro: $CaSO_4$ ($K_{ps} = 2,4 \times 10^{-5}$) ou Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-5}$)? (b) Quanto da solução de Na_2SO_4 deve ser adicionado para iniciar a precipitação?

ANÁLISE QUALITATIVA PARA ELEMENTOS METÁLICOS (SEÇÃO 17.7)

17.77 Uma solução contendo uma quantidade desconhecida de íons metálicos é tratada com HCl diluído; não há formação de precipitado. O pH é ajustado para cerca de 1, e H_2S é injetado. Novamente não há formação de precipitado. O pH da solução é, então, ajustado a cerca de 8. Mais uma vez, injeta-se H_2S. Desta vez, há formação de precipitado. O líquido filtrado resultante dessa solução é tratado com $(NH_4)_2HPO_4$. Nenhum precipitado se forma. Quais íons metálicos discutidos na Seção 17.7 estão possivelmente presentes na solução? Quais estão, definitivamente, ausentes dentro dos limites desses testes?

17.78 Um sólido desconhecido é totalmente solúvel em água. A adição de HCl diluído forma um precipitado. Uma vez filtrado o precipitado, o pH é ajustado para cerca de 1 e adiciona-se novamente H_2S; nenhum precipitado se forma. A adição de $(NH_4)_2HPO_4$ não forma nenhum precipitado (Figura 7.23). A solução restante apresenta cor amarela em um teste de chama (Figura 7.22). Com base nessas observações, quais dos seguintes compostos podem estar presentes na solução, quais estão definitivamente presentes e quais definitivamente ausentes: CdS, $Pb(NO_3)_2$, HgO, $ZnSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, e Na_2SO_4?

17.79 No curso de vários procedimentos de análise qualitativa, são encontradas as seguintes misturas: (a) Zn^{2+} e Cd^{2+}, (b) $Cr(OH)_3$ $Fe(OH)_3$, (c) Mg^{2+} e K^+, (d) Ag^+ e Mn^{2+}. Indique como cada mistura pode ser separada.

17.80 Indique como os cátions em cada uma das seguintes misturas de solução podem ser separados: (a) Na^+ e Cd^{2+}, (b) e Cu^{2+} e Mg^{2+}, (c), Pb^{2+} e Al^{3+}, (d) Ag^+ e Hg^{2+}.

17.81 (a) A precipitação dos cátions do grupo 4, na Figura 17.23, pede um meio básico. Por que isso ocorre? (b) Qual é a diferença mais significativa entre os sulfetos precipitados no grupo 2 e os precipitados no grupo 3? (c) Indique um procedimento que serviria para dissolver os cátions do grupo 3 após a sua precipitação.

17.82 Um estudante que está com muita pressa para terminar seu trabalho de laboratório deduz que a incógnita de sua análise qualitativa contém um íon metálico do grupo 4, da Figura 17.23. Assim, ele testa sua amostra diretamente com $(NH_4)_2HPO_4$, ignorando testes anteriores para íons metálicos dos grupos 1, 2 e 3. Ele observa um precipitado e conclui que um íon metálico do grupo 4 está realmente presente. Por que essa conclusão pode estar errada?

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

17.83 Derive uma equação semelhante à de Henderson--Hasselbalch que relacione o pOH de um tampão ao pK_b do seu componente básico.

[17.84] A água da chuva é ácida porque $CO_2(g)$ se dissolve na água, produzindo ácido carbônico, H_2CO_3. Se é muito ácida, a água da chuva reage com calcário e conchas (feitas principalmente de carbonato de cálcio, $CaCO_3$). Calcule as concentrações de ácido carbônico, íon bicarbonato (HCO_3^-) e íon carbonato (CO_3^{2-}) encontrados em uma gota de chuva com pH de 5,60, assumindo que a soma das três espécies na gota de chuva é $1,0 \times 10^{-5}$ *M*.

17.85 O ácido furoico ($HC_5H_3O_3$) tem valor de K_a de $6,76 \times 10^{-4}$ a 25 °C. Calcule o pH a 25 °C de (a) uma solução formada pela adição de 25,0 g de ácido furoico e 30,0 g de furoato de sódio ($NaC_5H_3O_3$) em água suficiente para formar 0,250 L de solução, (b) uma solução formada pela mistura de 30,0 mL de $HC_5H_3O_3$ 0,250 M e 20,0 mL de $NaC_5H_3O_3$ 0,22 *M* e pela diluição do volume total para 125 mL, (c) uma solução preparada pela adição de 50,0 mL de solução de NaOH 1,65 *M* a 0,500 L de $HC_5H_3O_3$ 0,0850 *M*.

17.86 O indicador ácido–base verde de bromocresol é um ácido fraco. As formas de ácido amarelo e base azul do indicador estão presentes em concentrações iguais em uma solução quando o pH é de 4,68. Qual é o pK_a para o verde de bromocresol?

17.87 Quantidades iguais de soluções 0,010 M de um ácido HA e uma base B são misturadas. O pH da solução resultante é 9,2. (a) Escreva a equação química e a expressão da constante de equilíbrio para a reação entre HA e B. (b) Se K_a para HA é $8,0 \times 10^{-5}$, qual é o valor da constante de equilíbrio para a reação entre HA e B? (c) Qual é o valor de K_b para B?

17.88 Dois tampões são preparados pela adição de igual quantidade de matéria de ácido fórmico (HCOOH) e formato de sódio (HCOONa) em água suficiente para formar 1,00 L de solução. O tampão A é preparado com 1,00 mol de ácido fórmico e de formato de sódio. O tampão B é preparado com 0,010 mol de cada um. (a) Calcule o pH de cada tampão. (b) Qual tampão terá a maior capacidade tamponante? (c) Calcule a variação do pH para cada tampão após a adição de 1,0 mL de HCl 1,00 *M*. (d) Calcule a variação do pH de cada tampão após a adição de 10 mL de HCl 1,00 *M*.

17.89 Um bioquímico precisa de 750 mL de um tampão de ácido acético-acetato de sódio com pH 4,50. Encontram-se disponíveis o acetato de sódio sólido (CH_3COONa) e o ácido acético glacial (CH_3COOH). O ácido acético glacial é de 99% de CH_3COOH, em massa, e tem densidade de 1,05 g/mL. Se o tampão deve ser de 0,15 *M* em CH_3COOH, quantos gramas de CH_3COONa e quantos mililitros de ácido acético glacial devem ser utilizados?

17.90 Uma amostra de 0,2140 g de um ácido monoprótico desconhecido foi dissolvida em 25,0 mL de água e titulada com NaOH 0,0950 *M*. O ácido consumiu 27,4 mL de base para atingir o ponto de equivalência. (a) Qual é a massa molar do ácido? (b) Após a adição de 15,0 mL de base à titulação, verificou-se um pH de 6,50. Qual é o K_a do ácido desconhecido?

17.91 Uma amostra de 0,1687 g de um ácido monoprótico desconhecido foi dissolvida em 25,0 mL de água e titulada com NaOH 0,1150 *M*. O ácido consumiu 15,5 mL de base para alcançar o ponto de equivalência. (a) Qual é o peso molecular do ácido? (b) Após a adição de 7,25 mL de base à titulação, verificou-se um pH de 2,85. Qual é o K_a do ácido desconhecido?

17.92 Prove matematicamente que o pH no ponto médio de uma titulação de um ácido fraco com uma base forte (em que o volume de base adicionada é metade do volume necessário para atingir o ponto de equivalência) é igual ao pK_a do ácido.

17.93 Um ácido monoprótico fraco é titulado com NaOH 0,100 *M*. São necessários 50,0 mL da solução de NaOH para alcançar o ponto de equivalência. Após a adição de 25,0 mL de base, o pH da solução é 3,62. Estime o pK_a do ácido fraco.

17.94 Qual é o pH de uma solução preparada com a mistura de 0,30 mol de NaOH, 0,25 mol de Na_2HPO_4 e 0,20 mol de H_3PO_4 em água e sua diluição para 1,00 L?

17.95 Suponha que você queira fazer uma experiência fisiológica que requer um tampão de pH 6,50 e constata que o organismo com o qual está trabalhando não é sensível ao ácido fraco H_2A ($K_{a1} = 2 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5,0 \times 10^{-7}$), ou seus sais de sódio. Estão disponíveis uma solução 1,0 *M* desse ácido e uma solução 1,0 mol de NaOH. Quanto da solução de NaOH deve ser adicionado a 1,0 L do ácido para preparar um tampão a um pH de 6,50? (Despreze qualquer variação de volume.)

17.96 Quantos microlitros de solução de NaOH 1,000 *M* devem ser adicionados a 25,00 mL de uma solução de ácido láctico 0,1000 *M* [$CH_3CH(OH)COOH$ ou $HC_3H_5O_3$] para produzir um tampão com pH = 3,75?

17.97 Uma pessoa que sofre de ansiedade tem a respiração acelerada e sofre alcalose, um aumento no

pH do sangue. (a) Com base na Equação 17.10, explique como a aceleração da respiração pode aumentar o pH do sangue. (b) Um tratamento para esse problema é respirar em um saco de papel. Por que esse procedimento faz com que o pH do sangue baixe?

17.98 Para cada par de compostos, utilize valores de K_{ps} para determinar qual tem a maior solubilidade molar: (a) CdS ou CuS, (b) $PbCO_3$ ou $BaCrO_4$, (c) $Ni(OH)_2$ ou $NiCO_3$, (d) AgI ou Ag_2SO_4.

17.99 A solubilidade do $CaCO_3$ depende do pH. (a) Calcule a solubilidade molar de $CaCO_3$ ($K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9}$), desprezando o caráter ácido–base do íon carbonato. (b) Use a expressão de K_b para o íon CO_3^{2-} para determinar a constante de equilíbrio da reação

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

(c) Se assumirmos que as únicas fontes de Ca^{2+}, HCO_3^- e íons OH^- advêm da dissolução de $CaCO_3$, qual é a solubilidade molar de $CaCO_3$ ao usar a expressão de equilíbrio da parte (b)? (d) Qual é a solubilidade molar de $CaCO_3$ ao pH do oceano (8,3)? (e) Se o pH é tamponado a 7,5, qual é a solubilidade molar de $CaCO_3$?

17.100 O esmalte dos dentes é composto por hidroxiapatita, cuja fórmula simples é $Ca_5(PO_4)_3OH$ e $K_{ps} = 6{,}8 \times 10^{-27}$. Como discutimos na seção *A Química e a vida: cárie dentária e fluoretação*, o flúor em água fluorada ou na pasta de dentes reage com hidroxiapatita para formar fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, com $K_{ps} = 1{,}0 \times 10^{-60}$. (a) Escreva a expressão da constante do produto de solubilidade para hidroxiapatita e fluorapatita. (b) Calcule a solubilidade molar de cada um desses compostos.

17.101 Use a constante do produto de solubilidade para $Cr(OH)_3$ ($K_{ps} = 6{,}7 \times 10^{-31}$) e a constante de formação para $Cr(OH)_4^-$, com base na Tabela 17.1, para determinar a concentração de $Cr(OH)_4^-$ em uma solução que é tamponada a pH = 10,0 e está em equilíbrio com $Cr(OH)_3$ sólido.

17.102 Calcule a solubilidade de $Mg(OH)_2$ em NH_4Cl 0,50 *M*.

17.103 A constante do produto de solubilidade para o permanganato de bário, $Ba(MnO_4)_2$, é $2{,}5 \times 10^{-10}$. Suponha que $Ba(MnO_4)_2$ sólido está em equilíbrio com uma solução de $KMnO_4$. Qual concentração de $KMnO_4$ é necessária para estabelecer uma concentração de $2{,}0 \times 10^{-8}$ *M* para o íon Ba^{2+} em solução?

17.104 Calcule a razão entre $[Ca^{2+}]$ e $[Fe^{2+}]$ em um lago em que a água está em equilíbrio com depósitos de $CaCO_3$ e $FeCO_3$. Assuma que a água é ligeiramente básica e que a hidrólise do íon carbonato pode, consequentemente, ser ignorada.

17.105 As constantes do produto de solubilidade de $PbSO_4$ e $SrSO_4$ são $6{,}3 \times 10^{-7}$ e $3{,}2 \times 10^{-7}$, respectivamente. Quais são os valores de $[SO_4^{2-}]$, $[Pb^{2+}]$ e $[Sr^{2+}]$ em uma solução em equilíbrio com ambas as substâncias?

17.106 Um tampão de qual pH é necessário para produzir uma concentração de Mg^{2+} de $3{,}0 \times 10^{-2}$ *M* em equilíbrio com oxalato de magnésio sólido?

17.107 O valor de K_{ps} para $Mg_3(AsO_4)_2$ é $2{,}1 \times 10^{-20}$. O íon AsO_4^{3-} deriva do ácido fraco H_3AsO_4 ($pK_{a1} = 2{,}22$; $pK_{a2} = 6{,}98$; $pK_{a3} = 11{,}50$). Um estudante, quando foi solicitado a calcular a solubilidade molar de $Mg_3(AsO_4)_2$ em água, usou a expressão de K_{ps} e assumiu que $[Mg^{2+}] = 1{,}5[AsO_4^{3-}]$. Por que isso foi um erro?

17.108 O produto de solubilidade para $Zn(OH)_2$ é $3{,}0 \times 10^{-16}$. A constante de formação para o complexo hidróxido, $Zn(OH)_4^{2-}$, é $4{,}6 \times 10^{17}$. Qual concentração de OH^- é necessária para dissolver 0,015 mol de $Zn(OH)_2$ em um litro de solução?

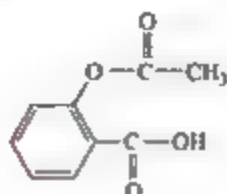
17.109 O valor da K_{ps} para $Cd(OH)_2$ é $2{,}5 \times 10^{-14}$. (a) Qual é a solubilidade molar de $Cd(OH)_2$? (b) A solubilidade de $Cd(OH)_2$ pode ser aumentada pela formação do íon complexo $CdBr_4^{2-}$ ($K_f = 5 \times 10^3$). Se $Cd(OH)_2$ sólido for adicionado a uma solução de NaBr, qual é a concentração inicial de NaBr necessária para aumentar a solubilidade molar de $Cd(OH)_2$ para $1{,}0 \times 10^{-3}$ M?

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

17.110 (a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação que ocorre quando uma solução de ácido clorídrico (HCl) é misturada a uma solução de formato de sódio ($NaCHO_2$). (b) Calcule a constante de equilíbrio para essa reação. (c) Calcule as concentrações no equilíbrio de Na^+, Cl^-, H^+, CHO_2^- e $HCHO_2$ quando 50,0 mL de HCl 0,15 *M* são misturados com 50,0 mL de $NaCHO_2$ 0,15 *M*.

17.111 (a) Uma amostra de 0,1044 g de um ácido monoprótico desconhecido requer 22,10 mL de NaOH 0,0500 *M* para atingir o ponto final. Qual é a massa molecular da incógnita? (b) À medida que o ácido é titulado, o pH da solução após a adição de 11,05 mL da base é 4,89. Qual é o K_a do ácido? (c) Com base no Apêndice D, indique a identidade do ácido.

17.112 Uma amostra de 7,5 L de gás NH_3 a 22 °C e 735 torr é injetada em uma solução de 0,50 L de HCl a 0,40 *M*. Partindo do princípio de que todo o NH_3 se dissolve e que o volume da solução permanece 0,50 L, calcule o pH da solução resultante.

17.113 A aspirina tem a seguinte fórmula estrutural:

À temperatura do corpo (37 °C), K_a para aspirina é igual a 3×10^{-5}. Se dois comprimidos de aspirina, cada qual com massa de 325 mg, forem dissolvidos em um estômago cheio, com volume de 1 L e pH de 2, qual percentagem da aspirina se encontrará na forma não ionizada?

17.114 Qual é o pH a 25 °C de água saturada com CO_2 a uma pressão parcial de 1,10 atm? A constante da Lei de Henry para CO_2 a 25 °C é $3,1 \times 10^{-2}$ *M*-atm.

17.115 $Ca(OH)_2$ em excesso é agitado com água para produzir uma solução saturada. A solução é filtrada e uma amostra de 50,00 mL titulada com HCl requer 11,23 mL de HCl 0,0983 *M* para atingir o ponto final. Calcule K_{ps} para $Ca(OH)_2$. Compare o seu resultado com o constante no Apêndice D a 25 °C. Indique uma razão para quaisquer diferenças que encontrar entre o seu valor e o apresentado no Apêndice D.

17.116 A pressão osmótica de uma solução saturada de sulfato de estrôncio a 25 °C é 21 torr. Qual é o produto de solubilidade desse sal a 25 °C?

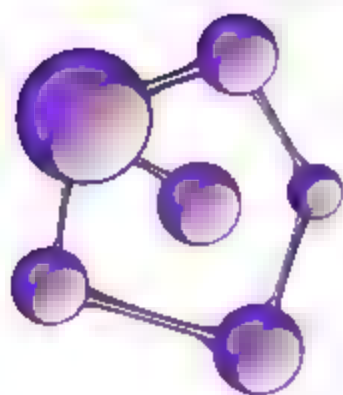
17.117 Uma concentração de íons Ag^+ na faixa de 10–100 partes por bilhão (em massa) é um desinfetante eficaz para piscinas. Contudo, se a concentração for superior a essa faixa, Ag^+ pode causar efeitos adversos à saúde. Uma forma de manter uma concentração adequada de Ag^+ é adicionar um sal ligeiramente solúvel à piscina. Usando valores K_{ps} do Apêndice D, calcule a concentração no equilíbrio de Ag^+ em partes por bilhão que existiria em equilíbrio com (a) AgCl, (b) AgBr, (c) AgI.

17.118 A fluoretação de água potável é utilizada em muitos lugares para ajudar na prevenção da cárie dentária. Geralmente, a concentração do íon F^- é ajustada para cerca de 1 ppb. Algumas fontes de água também são "duras"; isto é, contêm determinados cátions, como o Ca^{2+}, que interfere na ação do sabão. Considere um caso em que a concentração de Ca^{2+} é de 8 ppb. Um precipitado de CaF_2 poderia se formar sob tais condições? (Faça quaisquer aproximações necessárias.)

17.119 O bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) reage com ácidos em alimentos de modo a formar ácido carbônico (H_2CO_3), que por sua vez se decompõe em água e dióxido de carbono. Em uma massa de bolo, $CO_2(g)$ forma bolhas e faz o bolo crescer. (a) A regra de ouro no processo de assar é que ½ colher de chá de bicarbonato de sódio é neutralizada por uma xícara de leite azedo. O componente ácido no leite azedo é o ácido lático, $CH_3CH(OH)COOH$. Escreva a equação química para essa reação de neutralização. (b) A densidade do bicarbonato de sódio é 2,16 g/cm³. Calcule a concentração de ácido lático em uma xícara de leite azedo (assumindo que a regra de ouro é aplicável), em unidades de *M*. (Uma xícara = 236,6 mL = 48 colheres de chá). (c) Se ½ colher de chá de bicarbonato de sódio é realmente neutralizada por completo pelo ácido lático do leite azedo, calcule o volume de dióxido de carbono que seria produzido à pressão de 1 atm, em um forno ajustado a 350 °F.

17.120 Em solventes não aquosos, é possível provocar a reação de HF para produzir H_2F^+. Qual das seguintes afirmações decorre dessa observação? (a) HF pode atuar como um ácido forte em solventes não aquosos. (b) HF pode atuar como uma base em solventes não aquosos. (c) HF é termodinamicamente instável. (d) Há um ácido no meio não aquoso que é mais forte do que HF.

ELABORE UM EXPERIMENTO

O pK_a do ácido acético é 4,74. O pK_a do ácido cloroacético, $CH_2ClCOOH$, é 2,86. O pK_a do ácido tricloroacético, CCl_3COOH, é 0,66. (a) Por que isso pode ocorrer? Por exemplo, uma hipótese é que a ligação O—H de ácido tricloroacético é significativamente mais polar do que a ligação O—H em ácido acético, em virtude de o cloro ser mais eletronegativo do que o hidrogênio, convertendo a ligação O—H em ácido tricloroacético fraco. Outra hipótese é que os cloros estabilizam termodinamicamente as formas de base conjugada desses ácidos, e quanto mais cloro existir, mais estáveis as bases conjugadas serão. Elabore um conjunto de experimentos ou cálculos para testar essas hipóteses. (b) Você diria que as diferenças de pK_as desses ácidos levaria a diferenças nas solubilidades aquosas de seus sais de sódio? Elabore um experimento para testar essa hipótese.

QUÍMICA AMBIENTAL

A riqueza da vida na Terra, representada pela foto de abertura deste capítulo, é possível graças à atmosfera favorável do nosso planeta, à energia recebida do Sol e à abundância de água. Essas são as características ambientais marcantes que acreditamos serem necessárias à vida.

À medida que a tecnologia avança e a população mundial cresce, o ser humano impõe novas e maiores tensões ao meio ambiente. Essa relação é um constante paradoxo: enquanto a própria tecnologia é causadora de poluição, também fornece as ferramentas que vão ajudar a compreender e gerenciar o meio ambiente de forma benéfica. Muitas vezes, a química está no centro das questões ambientais. O crescimento econômico de países desenvolvidos e nações em desenvolvimento depende diretamente de processos químicos, que vão desde o tratamento de água potável até os processos industriais. Alguns desses processos geram produtos ou subprodutos que são prejudiciais ao meio ambiente.

Agora, estamos em condições de aplicar os princípios que aprendemos nos capítulos anteriores para compreender como o nosso meio ambiente opera e de que maneira as atividades humanas podem afetá-lo. Para entender e proteger o ambiente em que vivemos, devemos estudar como os compostos químicos produzidos pelo homem e os encontrados na natureza interagem na terra, no mar e no ar. Nossas ações diárias como consumidores repercutem as mesmas escolhas feitas por renomados especialistas e líderes governamentais: cada decisão deve ponderar custos *versus* benefícios. Infelizmente, os impactos ambientais das nossas escolhas costumam ser sutis e não imediatamente evidentes.

18.1 | ATMOSFERA TERRESTRE

Uma vez que a maioria de nós nunca esteve muito longe da superfície da Terra, tendemos a não prestar atenção às várias formas em que a atmosfera determina o ambiente em que vivemos. Nesta seção, examinaremos algumas características importantes da atmosfera do nosso planeta.

A temperatura da atmosfera varia em função da altitude (**Figura 18.1**), e a atmosfera é dividida em quatro regiões, baseadas nesse perfil de temperatura. Logo acima da superfície, na **troposfera**, a temperatura costuma diminuir com o aumento da altitude, atingindo um mínimo de 215 K a aproximados 10 km. Praticamente todos nós vivemos

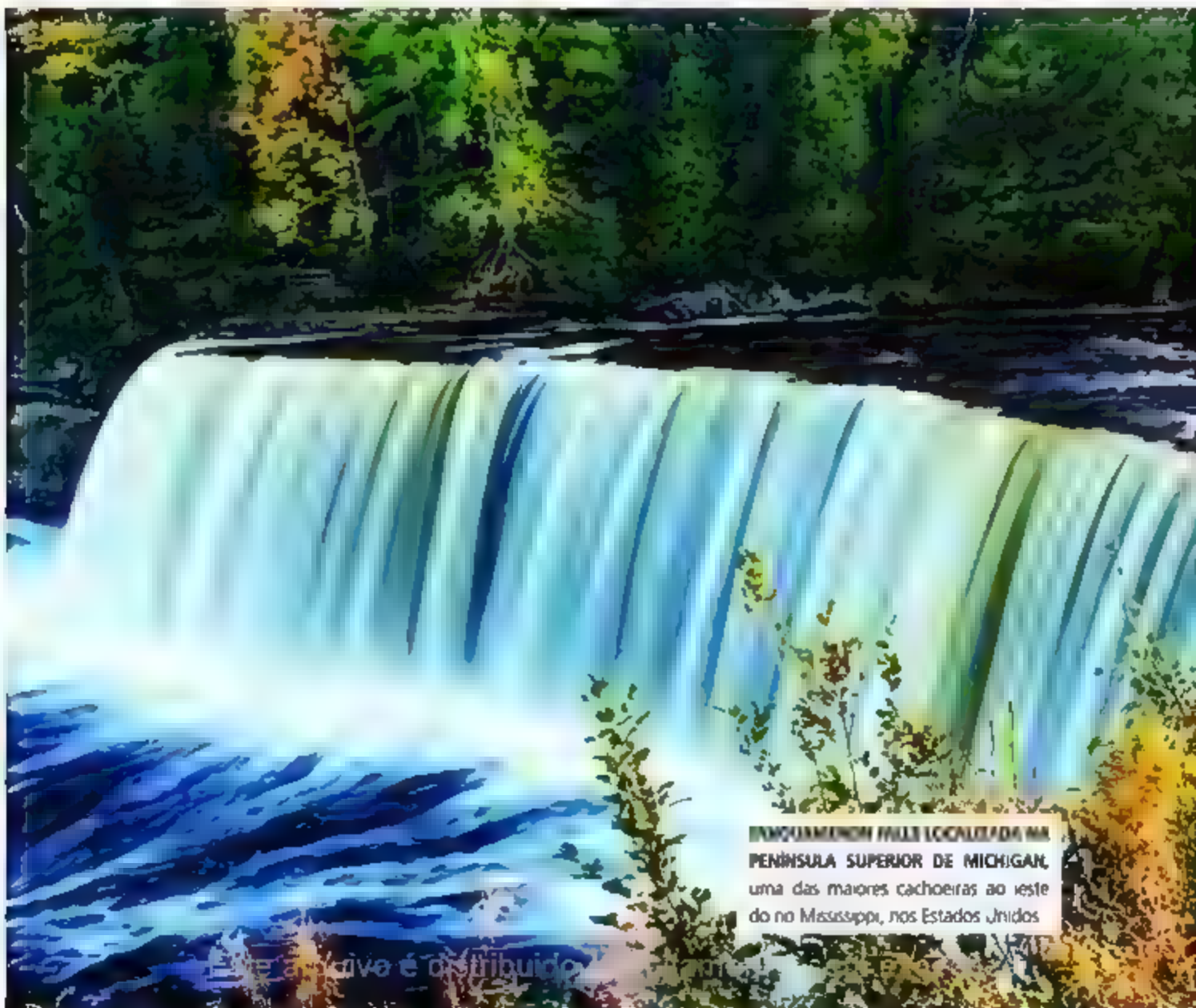
O QUE VEREMOS

18.1 | Atmosfera terrestre Iniciaremos este capítulo com uma visão do perfil de temperatura e de pressão atmosférica na Terra, bem como a sua composição química. Em seguida, examinaremos a *fotoionização* e a *fotodissociação*, reações que resultam da absorção atmosférica da radiação solar.

18.2 | Atividades humanas e atmosfera terrestre Depois, vamos examinar como as atividades humanas afetam a atmosfera. Discutiremos de que maneira o ozônio atmosférico é exaurido por reações que envolvem gases produzidos pelo homem e como a chuva ácida e a poluição atmosférica são o resultado de reações que envolvem compostos produzidos pela atividade humana.

18.3 | Água existente na Terra Estudaremos o ciclo global da água, que descreve o modo com que a água se move do solo para a superfície, depois para a atmosfera e, por fim, de volta ao solo. Vamos comparar as composições químicas da *água do mar*, da *água doce* e dos *lençóis freáticos*.

18.4 | Atividades humanas e qualidade da água Consideraremos como a água da Terra está ligada ao clima global e examinaremos uma medida da qualidade da água: a concentração de oxigênio dissolvido. Água potável e água para fins de irrigação devem estar livres de sais e poluentes.

18.5 | Química verde Concluiremos este capítulo examinando a *química verde*, uma iniciativa internacional que visa tornar todos os produtos industriais, os processos e as reações químicas compatíveis com uma sociedade e um meio ambiente sustentáveis.

TAHQUAMENON FALLS LOCALIZADA NA PENÍNSULA SUPERIOR DE MICHIGAN, uma das maiores cachoeiras ao leste do rio Mississippi, nos Estados Unidos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em que altitude a temperatura atmosférica é mais baixa?

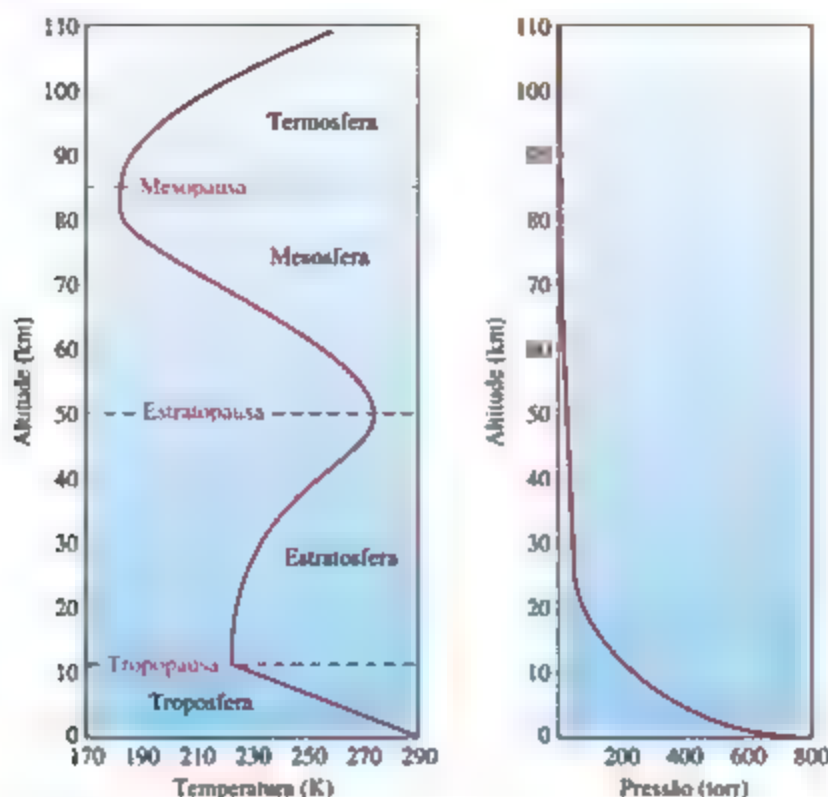



Figura 18.1 A temperatura e a pressão na atmosfera variam em função da altitude acima do nível do mar.

na troposfera. Ventos uivantes e brisas leves, chuvas e céu azul — tudo a que costumamos nos referir como "clima" — ocorrem nessa região. De modo geral, aviões a jato voam a uma altura aproximada de 10 km acima da Terra, próxima do limite superior da troposfera, que denominamos *tropopausa*.

Acima da tropopausa, a temperatura atmosférica aumenta com a altitude, atingindo máxima de aproximadamente 275 K, a cerca de 50 km. Essa região de 10 km a 50 km é chamada de **estratosfera**, e acima dela estão a *mesosfera* e a *termosfera*. Observe, na Figura 18.1, que os extremos da temperatura que formam os limites entre regiões adjacentes são denominados pelo sufixo *-pausa*. Os limites são importantes porque os gases se misturam por meio deles, de maneira relativamente lenta. Por exemplo, os gases poluentes gerados na troposfera passam pela tropopausa e se infiltram na estratosfera muito lentamente.

A pressão atmosférica diminui à medida que a altitude aumenta (Figura 18.1), diminuindo muito mais rápido nas regiões mais baixas do que nas mais altas, por causa da compressibilidade da atmosfera. Assim, a pressão diminui de um valor médio de 760 torr (101 kPa) no nível do mar para $2{,}3 \times 10^{-3}$ torr ($3{,}1 \times 10^{-4}$ kPa) a 100 km para apenas $1{,}0 \times 10^{-6}$ torr ($1{,}3 \times 10^{-7}$ kPa) a 200 km.

A troposfera e a estratosfera juntas respondem por 99,9% da massa atmosférica, sendo 75% da massa correspondente à troposfera. No entanto, a fina atmosfera externa desempenha papéis muito importantes na determinação de condições de vida na superfície.

COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA

A atmosfera terrestre é constantemente bombardeada pela radiação e por partículas energéticas provenientes do Sol. Esse bombardeio de energia tem efeitos químicos profundos, em especial nos limites mais externos da atmosfera, acima de, aproximadamente, 80 km (**Figura 18.2**). Além disso, em razão do campo gravitacional da Terra, os átomos e as moléculas mais pesadas tendem a penetrar na atmosfera, deixando os átomos mais leves na parte superior. (Por essa razão, como acabamos de observar, 75% da massa da atmosfera está na troposfera.) Como resultado de todos esses fatores, a composição da atmosfera não é uniforme.

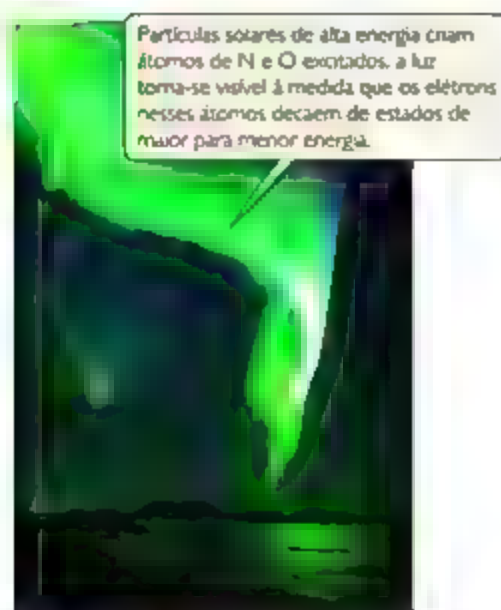



Figura 18.2 Aurora boreal (luzes do norte).

A **Tabela 18.1** mostra a composição do ar seco próximo ao nível do mar. Note que, apesar dos traços de muitas substâncias estarem presentes, N_2 e O_2 constituem aproximadamente 99% de toda a atmosfera ao nível do mar. Os gases nobres e o CO_2 constituem a maioria do restante.

Reflita

Qual é a diferença esperada na razão hélio atmosférico/argônio a 100 km de altitude em comparação com o nível do mar?

Quando aplicada às soluções aquosas, a unidade de concentração de *partes por milhão* (ppm) refere-se a gramas de substância por milhões de gramas de solução (Seção 13.4). Porém, ao lidar com gases, 1 ppm significa uma parte por *volume* em unidades de 1 milhão de volume do todo. Visto que o volume é proporcional à quantidade de gás pela equação de gás ideal ($PV = nRT$), a fração de volume e a fração molar são iguais. Portanto, 1 ppm de um constituinte em traço da atmosfera corresponde a 1 mol do constituinte em 1 milhão de mols de gás total, isto é, a concentração em ppm é igual à fração molar multiplicada por 10^6. A Tabela 18.1 relaciona a fração molar de CO_2 na atmosfera como 0,000400, o que significa que sua concentração em ppm é $0{,}000400 \times 10^6 = 400$ ppm.

Além do CO_2, outros componentes secundários da troposfera estão listados na **Tabela 18.2**.

Antes de examinarmos os processos químicos que ocorrem na atmosfera, vamos revisar algumas propriedades de seus dois principais componentes, N_2 e O_2. Lembre-se de que a molécula de N_2 possui uma ligação tripla entre os átomos de nitrogênio (Seção 8.3). Essa ligação muito forte (energia de ligação de 941 kJ/mol) é basicamente responsável pela baixa reatividade de N_2. A energia de ligação no O_2 é de apenas 495 kJ/mol, tornando O_2 muito mais reativo que N_2. Por exemplo, o oxigênio reage com muitas substâncias para formar óxidos. Os óxidos dos não metais, a exemplo do SO_2, geralmente formam soluções ácidas quando dissolvidos em água. Os óxidos de metais ativos, como CaO, formam soluções básicas quando dissolvidos em água (Seção 7.7).

Tabela 18.1 Principais componentes do ar seco próximo ao nível do mar.

Componente*	Teor (fração molar)	Massa molar (g/mol)
Nitrogênio	0,78084	28,013
Oxigênio	0,20948	31,998
Argônio	0,00934	39,948
Dióxido de carbono	0,000400	44,0099
Neônio	0,00001818	20,183
Hélio	0,00000524	4,003
Metano	0,000002	16,043
Criptônio	0,00000114	83,80
Hidrogênio	0,0000005	2,0159
Óxido nitroso	0,0000005	44,0128
Xenônio	0,000000087	131,30

*Ozônio, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, amônia e monóxido de carbono estão presentes como gases em níveis de traço em quantidades variáveis.

Tabela 18.2 Fontes e concentrações típicas de alguns constituintes atmosféricos secundários.

Constituintes	Fontes	Concentração típica
Dióxido de carbono, CO_2	Decomposição de matéria orgânica, emissões de oceanos, queima de combustíveis fósseis	400 ppm em toda troposfera
Monóxido de carbono, CO	Decomposição de matéria orgânica, processos industriais, combustão de combustível fóssil	0,05 ppm em ar não poluído; 1–50 ppm em áreas urbanas
Metano, CH_4	Decomposição de matéria orgânica, vazamento de gás natural, emissão de gases pela pecuária	1,82 ppm em toda troposfera
Óxido nítrico, NO	Descargas elétricas atmosféricas, motores de combustão interna, combustão de matéria orgânica	0,01 ppm em ar não poluído, 0,2 ppm em *smog*
Ozônio, O_3	Descargas elétricas atmosféricas, difusão da estratosfera, *smog* fotoquímico	0–0,01 ppm em ar não poluído; 0,5 ppm em *smog* fotoquímico
Dióxido de enxofre, SO_2	Gases vulcânicos, incêndios florestais, ação bacteriana, queima de combustíveis fósseis, processos industriais	0–0,01 ppm em ar não poluído; 0,1–2 ppm em áreas urbanas poluídas

EXERCÍCIO RESOLVIDO 18.1

Cálculo da concentração a partir de uma pressão parcial

Qual será a concentração, em partes por milhão, de vapor d'água em uma amostra de ar se a pressão parcial da água for 0,80 torr e a pressão total do ar for 735 torr?

SOLUÇÃO

Analise Com base na pressão parcial do vapor d'água e na pressão total de uma amostra de ar, deve-se determinar a concentração de vapor d'água.

Planeje Lembre-se de que a pressão parcial de certo componente de uma mistura de gases é determinada pelo produto da sua fração molar e a pressão total da mistura (Seção 10.6):

$$P_{H_2O} = X_{H_2O}P_t$$

Resolva Ao determinar a fração molar do vapor d'água na mistura, X_{H_2O}, obtemos:

$$X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_t} = \frac{0{,}80 \text{ torr}}{735 \text{ torr}} = 0{,}0011$$

A concentração em ppm é a fração molar multiplicada por 10^6:

$$0{,}0011 \times 10^6 = 1.100 \text{ ppm}$$

Para praticar: exercício 1

Com base nos dados da Tabela 18.1, a pressão parcial de argônio no ar seco a uma pressão atmosférica de 668 mm Hg é (a) 3,12 mm Hg, (b) 7,09 mm Hg, (c) 6,24 mm Hg, (d) 9,34 mm Hg, (e) 39,9 mm Hg

Para praticar: exercício 2

A concentração de CO em uma amostra de ar é 4,3 ppm. Qual é a pressão parcial de CO se a pressão total do ar é 695 torr?

REAÇÕES FOTOQUÍMICAS NA ATMOSFERA

Embora a atmosfera para além da estratosfera contenha somente uma pequena fração da massa atmosférica, ela forma uma defesa externa contra a precipitação de radiação e de partículas de alta energia que bombardeiam continuamente a Terra. À medida que atravessa a atmosfera externa, o bombardeio radioativo causa dois tipos de variação química: *fotodissociação* e *fotoionização*. Esses processos nos protegem da radiação de alta energia, absorvendo a maior parte da radiação antes de atingir a troposfera. Se não fosse por esses processos fotoquímicos, as plantas e os animais, tal como os conhecemos, não poderiam existir na Terra.

O Sol emite energia radiante em uma faixa ampla de comprimentos de onda (**Figura 18.3**). Para entender a conexão entre o comprimento de onda da radiação e o seu efeito sobre átomos e moléculas, lembre-se de que a radiação eletromagnética pode ser imaginada como um feixe de fótons (Seção 6.2). A energia de cada fóton é determinada pela relação $E = h\nu$, em que h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação. Para uma transformação química ocorrer quando a radiação atinge a atmosfera da Terra, duas condições devem ser satisfeitas. Em primeiro lugar, os fótons incidentes devem ter energia suficiente para quebrar uma ligação química ou remover um elétron do átomo ou da molécula. Em segundo lugar, os átomos ou as moléculas, ao serem bombardeados, devem absorver esses fótons. Quando essas exigências são

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que o espectro solar ao nível do mar não coincide perfeitamente com o espectro solar fora da atmosfera?

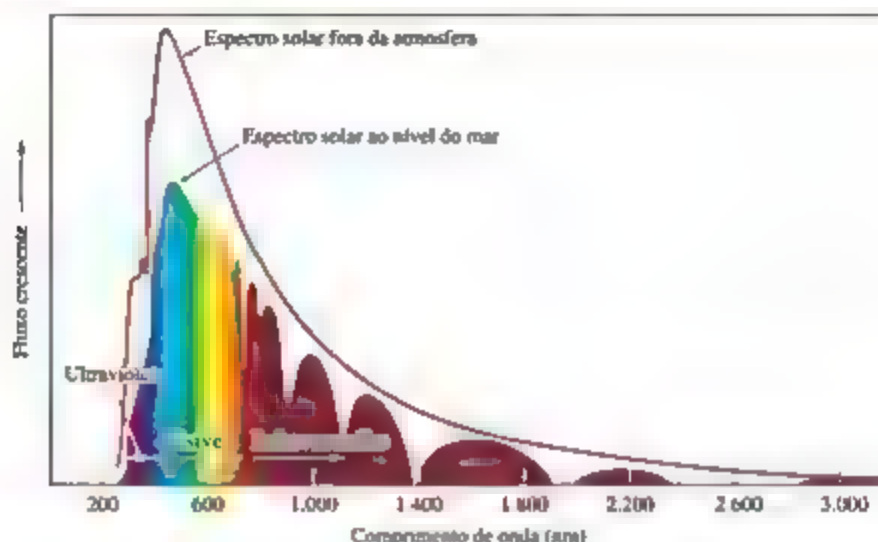



Figura 18.3 Espectro solar acima da atmosfera terrestre em comparação com o do nível do mar. A curva mais estruturada ao nível do mar deve-se aos gases na atmosfera que absorvem comprimentos de onda específicos de radiação. A unidade no eixo vertical representa o "fluxo", ou seja, a energia radiante por área, por unidade de tempo.

atendidas, a energia dos fótons é usada para realizar o trabalho associado a alguma transformação química.

A quebra de uma ligação química resultante da absorção de um fóton por uma molécula é chamada **fotodissociação**. Esse processo não forma íons, mas, em vez disso, metade dos elétrons fica com um átomo e metade fica com o outro átomo. Como resultado, temos duas partículas eletricamente neutras.

Um dos processos mais importantes que ocorrem na atmosfera externa acima de aproximadamente 120 km de altitude é a fotodissociação da molécula de oxigênio:

$$:\ddot{O}=\ddot{O}: + h\nu \longrightarrow :\ddot{O}\cdot + \cdot\ddot{O}: \qquad [18.1]$$

A energia mínima necessária para provocar esta mudança é determinada pela *energia de dissociação* de O_2, 495 kJ/mol.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 18.2

Cálculo do comprimento de onda necessário para quebrar uma ligação

Qual é o máximo comprimento de onda da radiação, em nanômetros, com energia suficiente, por fóton, para dissociar a molécula de O_2?

SOLUÇÃO

Analise Deve-se determinar o comprimento de onda de um fóton com energia suficiente para quebrar a ligação dupla O═O em O_2.

Planeje Em primeiro lugar, precisamos calcular a energia necessária para quebrar a ligação dupla O═O em uma molécula e, em seguida, determinar o comprimento de onda de um fóton dessa energia.

Resolva A energia de dissociação de O_2 é 495 kJ/mol. Com base nesse valor e no número de Avogadro, podemos calcular a quantidade de energia necessária para quebrar a ligação em uma única molécula de O_2.

$$\left(495 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}\right)$$

$$= 8{,}22 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Em seguida, usamos a relação de Planck, $E = h\nu$ (Equação 6.2), para calcular a frequência, ν, de um fóton com essa quantidade de energia:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8{,}22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J-s}} = 1{,}24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Finalmente, usamos a relação entre a frequência e o comprimento de onda de luz (Seção 6.1) para calcular o comprimento de onda da luz:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \left(\frac{3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1{,}24 \times 10^{15}/\text{s}}\right)\left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 242 \text{ nm}$$

Assim, a luz ultravioleta de comprimento de onda de 242 nm tem energia por fóton suficiente para fotodissociar uma molécula de O_2. Em virtude de a energia do fóton aumentar à medida que o comprimento de onda diminui, qualquer fóton de comprimento de onda menor que 242 nm terá energia suficiente para dissociar O_2.

Para praticar: exercício 1

A energia de dissociação da ligação Br–Br é 193 kJ/mol. Qual comprimento de onda de radiação tem energia suficiente para causar a dissociação da ligação Br–Br?
(a) 620 nm, (b) 310 nm, (c) 148 nm (d) 6.200 nm, (e) 563 nm

Para praticar: exercício 2

A energia de ligação no N_2 é de 941 kJ/mol. Qual é o máximo comprimento de onda que um fóton pode ter para ainda assim ter energia suficiente para dissociar o N_2?

Felizmente para nós, O_2 absorve muito da radiação de maior energia, de comprimento de onda mais curto do espectro solar, antes que ela atinja a atmosfera mais baixa. À medida que isso ocorre, forma-se o oxigênio atômico, O. Em altitudes mais altas, a dissociação do O_2 é muito maior. A 400 km, por exemplo, apenas 1% do oxigênio está na forma de O_2; os 99% restantes são oxigênio atômico. A 130 km, O_2 e O são igualmente abundantes. Abaixo de 130 km, O_2 é mais abundante que o oxigênio atômico, porque a maior parte da energia solar foi absorvida na atmosfera externa.

A energia de dissociação da ligação de N_2 é muito alta, 941 kJ/mol. Como mostrado no *Exercício resolvido 18.2*, em *Para praticar: exercício 2*, somente fótons de comprimento de onda inferiores a 127 nm possuem energia suficiente para dissociar o N_2. Além disso, o N_2 não absorve tão prontamente os fótons, mesmo quando possuem energia suficiente. Consequentemente, pouco nitrogênio atômico é formado na atmosfera externa pela dissociação do N_2.

Outros processos fotoquímicos além da fotodissociação ocorrem na camada externa da atmosfera, embora essa descoberta tenha sido marcada por muitas reviravoltas. Em 1901, Guglielmo Marconi recebeu um sinal de rádio em St. John's, Newfoundland, que havia sido transmitido de Land's End, Inglaterra, a 2.900 km de distância. Uma vez que, na época, pensava-se que as ondas de rádio se moviam em linha reta, supunha-se então que a comunicação por rádio a longas distâncias, por causa da curvatura da Terra, seria impossível. O experimento bem-sucedido de Marconi sugeriu que a atmosfera afetava a propagação das ondas de rádio de alguma forma. Essa descoberta levou a estudos intensos da atmosfera externa. Por volta de 1924, estabeleceu-se a existência de elétrons nessa camada atmosférica, por meio de estudos experimentais.

Os elétrons na atmosfera externa resultam principalmente da **fotoionização**, que ocorre quando uma molécula absorve radiação solar na atmosfera externa, e a energia absorvida faz com que um elétron seja ejetado da molécula. A molécula torna-se, então, um íon carregado positivamente. Assim, para haver fotoionização, uma molécula deve absorver um fóton, e o fóton deve ter energia suficiente para remover um elétron (Seção 7.4). Note que se trata de um processo bem diferente da fotodissociação.

Quatro importantes processos de ionização que ocorrem na atmosfera acima de aproximadamente 90 km são mostrados na **Tabela 18.3**. Fótons com comprimento de onda mais curto que os máximos dados na tabela têm energia suficiente para provocar fotoionização. Ao examinar melhor a Figura 18.3, vemos que praticamente todos esses fótons de alta energia são filtrados da radiação que atinge a Terra porque são absorvidos pela atmosfera externa.

Reflita

Explique a diferença entre fotoionização e fotodissociação.

OZÔNIO NA ESTRATOSFERA

Enquanto N_2, O_2 e o oxigênio atômico absorvem fótons com comprimentos de onda mais curtos que 240 nm, o ozônio, O_3, é o principal absorvedor de fótons com

Tabela 18.3 Reações de fotoionização dos quatro componentes da atmosfera.

Processo	Energia de ionização (kJ/mol)	$\lambda_{máx}$ (nm)
$N_2 + h\nu \longrightarrow N_2^+ + e^-$	1.495	80,1
$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + e^-$	1.205	99,3
$O + h\nu \longrightarrow O^+ + e^-$	1.313	91,2
$NO + h\nu \longrightarrow NO^+ + e^-$	890	134,5

comprimentos de onda de 240 a 310 nm na região ultravioleta do espectro eletromagnético. O ozônio na atmosfera externa nos protege desses danosos fótons de alta energia, que, do contrário, penetrariam a superfície terrestre. Vamos examinar de que modo o ozônio é formado na atmosfera externa e como ele absorve fótons.

Quando a radiação do Sol atinge uma altitude de 90 km acima da superfície terrestre, a maior parte da radiação de comprimento de onda mais curto, capaz de fotoionização, foi absorvida. Entretanto, nessa altitude, a radiação capaz de dissociar a molécula de O_2 é suficientemente intensa para que a fotodissociação de O_2 (Equação 18.1) se mantenha considerável a uma altitude de 30 km. Porém, na região entre 30 e 90 km, a concentração de O_2 é muito maior do que a concentração de oxigênio atômico. Consequentemente, os átomos de oxigênio formados nessa região sofrem colisões frequentes com as moléculas de O_2, resultando na formação de ozônio:

$$:\ddot{O} + O_2 \longrightarrow O_3^* \qquad [18.2]$$

O asterisco em O_3 significa que a molécula de ozônio contém excesso de energia (está em um estado excitado), uma vez que a reação é exotérmica. A energia liberada de 105 kJ/mol deve ser transferida da molécula de O_3^* rapidamente ou ela simplesmente será decomposta em O_2 e O atômico — um processo inverso pelo qual o O_3^* é formado.

Uma molécula de O_3^* rica em energia pode liberar seu excesso de energia ao colidir com outro átomo ou molécula, transferindo-lhe, assim, parte do excesso de energia. Vamos representar o átomo ou a molécula com a qual O_3^* colide como M. (Geralmente, M é N_2 ou O_2, porque essas são as moléculas mais abundantes na atmosfera.) A formação de O_3^* e a transferência do excesso de energia para M são resumidas pelas seguintes equações:

$$O(g) + O_2(g) \rightleftharpoons O_3^*(g) \qquad [18.3]$$
$$O_3^*(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.4]$$
$$\overline{O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g)} \qquad [18.5]$$

A velocidade com que ocorrem as reações das equações 18.3 e 18.4 depende de dois fatores que variam inversamente no aumento da altitude. Em primeiro lugar, a reação da Equação 18.3 depende da presença de átomos de O. Em altitudes mais baixas, a maior parte da radiação energética, suficiente para dissociar O_2, já foi absorvida; portanto, a formação de O é mais abundante em maiores altitudes. O segundo ponto é que as equações 18.3 e 18.4 dependem das colisões moleculares (Seção 14.5). A concentração de moléculas é maior a menores altitudes, de modo que a velocidade de ambas as reações é maior nesse tipo de altitude. Uma vez que esses processos variam inversamente com a altitude, a maior velocidade de formação do O_3 ocorre em uma banda, a uma altitude de aproximadamente 50 km, próxima à estratosfera (Figura 18.1). Em geral, cerca de 90% do ozônio da Terra é encontrado na estratosfera.

Reflita

Por que moléculas de O_2 e N_2 deixam de filtrar a luz ultravioleta com comprimentos de onda entre 240 e 310 nm?

A fotodissociação do ozônio inverte a reação que o forma. Assim, temos um processo cíclico de formação e decomposição do ozônio, que pode ser resumido da seguinte forma.

$$O_2(g) + h\nu \longrightarrow O(g) + O(g)$$
$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \quad \text{(calor liberado)}$$
$$O_3(g) + h\nu \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$
$$O(g) + O(g) + M(g) \longrightarrow O_2(g) + M^*(g) \quad \text{(calor liberado)}$$

O primeiro e o terceiro processos são fotoquímicos, uma vez que usam um fóton de radiação solar para iniciar a reação química. O segundo e o quarto processos são reações químicas exotérmicas. O resultado líquido dos quatro processos é um ciclo em que a energia solar radiante é convertida em energia térmica. O ciclo do ozônio na estratosfera é responsável pelo aumento da temperatura que atinge o seu máximo na estratopausa (Figura 18.1).

As reações do ciclo de ozônio explicam parte dos fatos a respeito da camada de ozônio. Ocorrem muitas reações químicas que envolvem outras substâncias que não o oxigênio. Além disso, os efeitos de turbulência e ventos que misturam a estratosfera devem ser considerados. Disso resulta uma imagem complexa. O resultado global da formação do ozônio e das reações de remoção, associadas com turbulência atmosférica e a outros fatores, é a geração de um perfil de ozônio na atmosfera externa, como mostra a **Figura 18.4**, com a máxima concentração de ozônio ocorrendo a uma altitude de cerca de 25 km. Essa banda com concentração relativamente alta de O_3 é denominada "camada de ozônio" ou "escudo de ozônio".

Fótons com comprimentos de onda mais curtos do que 300 nm têm energia suficiente para quebrar muitos tipos de ligações químicas individuais. Assim, o "escudo de ozônio" é essencial para a manutenção do nosso bem-estar. No entanto, as moléculas de ozônio, que formam essa proteção contra a radiação de alta energia, representam apenas uma pequena fração dos átomos de oxigênio presentes na estratosfera, uma vez que essas moléculas são destruídas continuamente assim que formadas.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Estime a concentração de ozônio em mols por litro (*M*) para o valor de pico no gráfico a seguir.

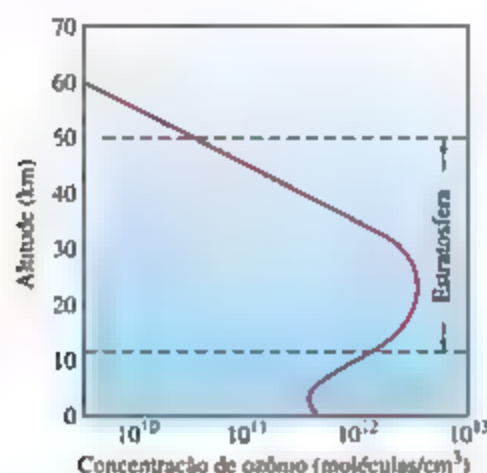



Figura 18.4 Variação na concentração de ozônio na atmosfera em função da altitude.

18.2 | ATIVIDADES HUMANAS E ATMOSFERA TERRESTRE

Eventos naturais e *antropogênicos* (causados pelo homem) podem modificar a atmosfera da Terra. Um evento natural impressionante foi a erupção do Monte Pinatubo, em junho de 1991 (**Figura 18.5**). O vulcão lançou cerca de 10 km³ de material na estratosfera, provocando uma queda de 10% na quantidade de luz solar a atingir a superfície terrestre nos dois anos seguintes. Essa redução na luz solar levou a uma queda temporária de 0,5 °C na temperatura da superfície terrestre. As partículas vulcânicas que chegaram à estratosfera permaneceram lá por aproximadamente três anos, *elevando* a temperatura em vários graus, por causa da absorção de luz. As medições da concentração de ozônio estratosférico mostraram aumento significativo na decomposição do ozônio nesse período.

CAMADA DE OZÔNIO E SUA REDUÇÃO

A camada de ozônio protege a superfície terrestre da radiação ultravioleta (UV) prejudicial. Portanto, se a concentração de ozônio na estratosfera diminuir substancialmente, mais radiação UV atingirá a superfície da Terra, causando reações fotoquímicas indesejadas, como as relacionadas ao câncer de pele. O monitoramento por satélite de ozônio, iniciado em 1978, revelou uma diminuição de ozônio na estratosfera particularmente severa na Antártida, um fenômeno conhecido como *buraco de ozônio* (**Figura 18.6**). O primeiro artigo científico sobre esse fenômeno surgiu em 1985, e a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) mantém o site *Ozone Hole Watch*, com atualizações diárias e dados de 1999 até o presente.

Em 1995, o Prêmio Nobel de Química foi concedido a F. Sherwood Rowland, Mario Molina e Paul Crutzen por seus estudos a respeito da redução do ozônio na estratosfera. Em 1970, Crutzen demonstrou que óxidos de nitrogênio naturais destruíam cataliticamente o ozônio. Rowland e Molina identificaram, em 1974, que o cloro dos **clorofluorcarbonetos** (CFC) podiam diminuir a camada de ozônio. Essas substâncias, sobretudo

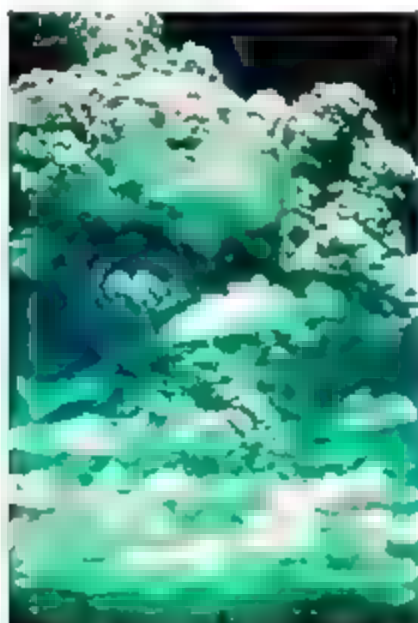



Figura 18.5 Monte Pinatubo entra em erupção, junho de 1991.

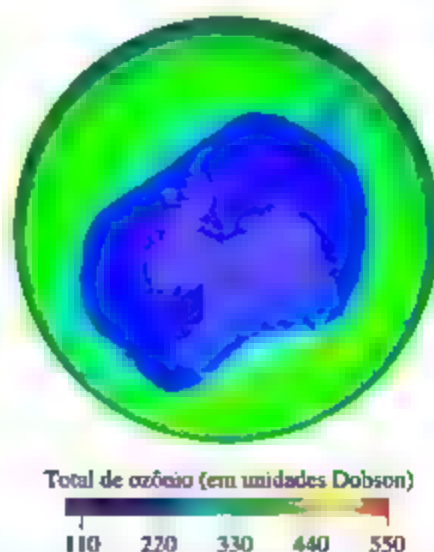



Figura 18.6 Ozônio presente no hemisfério sul, 24 de setembro de 2006. Dados extraídos de um satélite em órbita. Esse dia teve a menor concentração de ozônio estratosférico já registrada. Uma "unidade Dobson" corresponde a $2,69 \times 10^{16}$ moléculas de ozônio em uma coluna de 1 cm² [illegible]

$CFCl_3$ e CF_2Cl_2, têm sido bastante utilizadas como propelentes em latas de aerossol, como gases de refrigeração e ar-condicionado, além de serem agentes espumantes para plásticos. Elas são praticamente inertes na atmosfera mais baixa e também são relativamente insolúveis em água, por isso não são removidas da atmosfera pela chuva ou por dissolução nos oceanos. Infelizmente, a falta de reatividade, que os tornou comercialmente viáveis, também permite que sobrevivam na atmosfera e se dissipem para a estratosfera. Estima-se que milhões de toneladas de clorofluorcarbonetos estejam presentes atualmente na atmosfera.

À medida que se dissipam na estratosfera, os CFC são expostos à radiação de alta energia, que pode provocar a fotodissociação. Visto que as ligações C–Cl são consideravelmente mais fracas que as C–F, os átomos livres de cloro são formados rapidamente na presença de luz com comprimentos de onda na faixa de 190 a 225 nm, como mostrado nesta equação típica:

$$CF_2Cl_2(g) + h\nu \longrightarrow CF_2Cl(g) + Cl(g) \quad [18.6]$$

Os cálculos sugerem que a formação do átomo de cloro ocorre com maior velocidade a aproximadamente 30 km, altitude em que o ozônio está em sua concentração máxima.

O cloro atômico reage rapidamente com o ozônio para formar monóxido de cloro e oxigênio molecular:

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g) \quad [18.7]$$

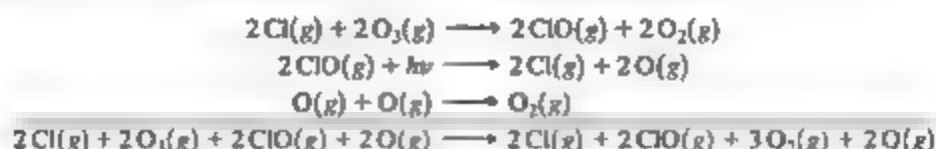
Essa reação segue uma lei de velocidade de segunda ordem, com constante de velocidade muito grande:

$$\text{Velocidade} = k[Cl][O_3]$$
$$k = 7{,}2 \times 10^9\, M^{-1}\, s^{-1} \text{ a } 298\text{ K} \quad [18.8]$$

Sob determinadas condições, o ClO gerado na Equação 18.7 pode reagir para regenerar átomos livres de Cl. Um meio para isso ocorrer é pela fotodissociação de ClO:

$$ClO(g) + h\nu \longrightarrow Cl(g) + O(g) \quad [18.9]$$

Os átomos de Cl gerados nas equações 18.6 e 18.9 podem reagir com mais O_3, de acordo com a Equação 18.7. O resultado é uma sequência de reações que realiza a decomposição de O_3 em O_2 catalisada pelo Cl:

$$\begin{aligned} 2Cl(g) + 2O_3(g) &\longrightarrow 2ClO(g) + 2O_2(g) \\ 2ClO(g) + h\nu &\longrightarrow 2Cl(g) + 2O(g) \\ O(g) + O(g) &\longrightarrow O_2(g) \\ \hline 2Cl(g) + 2O_3(g) + 2ClO(g) + 2O(g) &\longrightarrow 2Cl(g) + 2ClO(g) + 3O_2(g) + 2O(g) \end{aligned}$$

A equação pode ser simplificada ao eliminar espécies semelhantes de cada lado da equação para fornecer:

$$2O_3(g) \xrightarrow{Cl} 3O_2(g) \quad [18.10]$$

Visto que a velocidade da Equação 18.7 aumenta linearmente com [Cl], a velocidade em que o ozônio é destruído aumenta conforme a quantidade de átomos de Cl aumenta. Assim, quanto maior for a quantidade de CFC dissipada na estratosfera, mais rápida será a destruição da camada de ozônio. Embora as velocidades de difusão das moléculas da troposfera para a estratosfera sejam lentas, uma diminuição considerável da camada de ozônio sobre o Polo Sul já foi observada, em especial nos meses de setembro e outubro (Figura 18.6).

Reflita

Uma vez que a velocidade de destruição do ozônio depende de [Cl], este pode ser considerado um catalisador para a reação da Equação 18.10?

Por causa dos problemas ambientais associados aos CFC, algumas medidas foram tomadas para limitar sua fabricação e uso. Uma das principais ações foi a assinatura do Protocolo de Montreal sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio, em 1987, pelo qual os países participantes concordaram em reduzir a produção de CFC. Limites mais rigorosos foram estabelecidos em 1992, quando representantes de aproximadamente 100 países concordaram em banir a produção e a utilização dos CFC até 1996, com algumas exceções para "usos essenciais". Desde então, a fabricação de CFC caiu abruptamente. Fotos como a mostrada na Figura 18.6 são tiradas anualmente e revelam que a profundidade e o tamanho do buraco de ozônio começaram a diminuir. Todavia, uma vez que os CFC são não reativos e se dissipam tão lentamente na estratosfera, os cientistas estimam que a destruição da camada de ozônio ainda persistirá por muitos anos. Contudo, afinal, quais substâncias substituirão os CFC? Até o momento, as principais alternativas são os hidrofluorcarbonetos (HFC), compostos em que as ligações C–H substituem as ligações C–Cl dos CFC. Um composto desse tipo que é utilizado atualmente é CH_2FCF_3, conhecido como HFC-134a. Embora os HFC sejam um grande avanço em relação ao CFC, por não conterem ligações C–Cl, eles são potentes gases de efeito estufa, que discutiremos em breve.

Não existem CFC de ocorrência natural, mas algumas fontes naturais fornecem cloro e bromo à atmosfera. Tal como os halogêneos de CFC, esses átomos de Cl e Br de origem natural também podem participar de reações destruidoras de ozônio. As principais fontes naturais são o brometo de metila e o cloreto de metila, emitidos a partir dos oceanos. Estima-se que essas moléculas contribuam com menos de um terço do total de Cl e Br na atmosfera; os dois terços restantes resultam de atividades humanas.

Vulcões são fonte de HCl, mas, de modo geral, o HCl liberado por eles reage com água na troposfera e não chegam à atmosfera externa.

COMPOSTOS DE ENXOFRE E CHUVA ÁCIDA

Compostos que contêm enxofre estão, em alguma medida, presentes nas atmosferas naturais não poluídas e têm como origem a decomposição por bactérias de matéria orgânica, os gases vulcânicos e outras fontes que estão relacionadas na Tabela 18.2. A quantidade desses compostos liberada para a atmosfera em todo o mundo, a partir de fontes naturais, é cerca de 24×10^{12} g por ano, menor que a quantidade resultante de atividades humanas, cerca de 80×10^{12} g por ano (principalmente relacionada à queima de combustíveis).

Os compostos de enxofre, sobretudo o dióxido de enxofre, SO_2, são os mais desagradáveis e prejudiciais entre os gases poluentes mais comuns. A **Tabela 18.4** mostra as concentrações de vários gases poluentes em um ambiente urbano *típico* (ou seja, um ambiente não particularmente afetado por *smog*).* De acordo com esses dados, o nível de dióxido de enxofre é 0,08 ppm ou maior em aproximadamente metade do tempo. Essa concentração é mais baixa que a de outros poluentes, em especial a do monóxido de carbono. Todavia, o SO_2 é considerado o mais prejudicial à saúde entre os poluentes mostrados, especialmente para pessoas com dificuldades respiratórias.

A combustão de carvão responde por aproximadamente 65% do SO_2 total liberado nos Estados Unidos, enquanto a combustão de petróleo é responsável pelos outros 20%. A maior parcela desse montante resulta de usinas termoelétricas, que geram cerca de 50% da nossa eletricidade. A extensão do problema causado pelas emissões de SO_2 quando há queima de carvão depende do nível de concentração de enxofre. Por causa da preocupação com poluição por SO_2, o carvão com baixo teor de enxofre está em maior demanda, sendo, portanto, mais caro. A maior parte do carvão ao leste do Mississipi é relativamente alta em teor de enxofre, até 6% em massa. Já a maior parte do carvão dos estados do oeste dos Estados Unidos tem baixo teor de enxofre, mas também um baixo calor de combustão por unidade de massa, tornando a diferença no teor de enxofre por unidade de calor produzido não tão grande quanto geralmente se supõe.

Tabela 18.4 Concentrações médias de poluentes atmosféricos em um ambiente urbano típico.

Poluente	Concentração (ppm)
Monóxido de carbono	10
Hidrocarbonetos	3
Dióxido de enxofre	0,08
Óxidos de nitrogênio	0,05
Oxidantes totais (ozônio e outros)	0,02

Em 2010, a Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) estabeleceu novos padrões para reduzir as emissões de SO_2, sendo esta a primeira alteração em quase 40 anos. O antigo padrão de 140 partes por bilhão, medidas no intervalo de 24 horas, foi substituído por um padrão de 75 partes por bilhão, medidas no intervalo de uma hora. O impacto das emissões de SO_2, no entanto, não se restringe aos Estados Unidos. A China, que obtém aproximadamente 70% de sua energia a partir do carvão, é o maior gerador de SO_2, produzindo cerca de 35×10^{12} g anualmente, advindo do carvão e de outras fontes. Como resultado, esse país tem um grande problema com a poluição por SO_2 e adotou metas de redução de emissões com relativo sucesso. A Índia, que estava prevista para ultrapassar a China como o maior importador de carvão em 2014, também está preocupada com as emissões crescentes de SO_2. As nações terão de unir esforços para tratar de uma questão que se tornou realmente global.

O dióxido de enxofre é prejudicial tanto à saúde quanto aos recursos humanos; além disso, o SO_2 atmosférico pode ser oxidado a SO_3 de diversas maneiras (como a reação com O_2 ou O_3). Quando SO_3 é dissolvido na água, produz ácido sulfúrico:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

Muitos dos efeitos ambientais atribuídos ao SO_2 são, na realidade, atribuíveis ao H_2SO_4.

A presença de SO_2 na atmosfera e o ácido sulfúrico que ele produz resultam em um fenômeno chamado de **chuva ácida**. (Os óxidos de nitrogênio, que formam ácido nítrico, também são importantes formadores de chuva ácida.) A água da chuva não contaminada costuma ter um valor de pH em torno de 5,6. A principal fonte dessa acidez natural é o CO_2, que reage com a água para formar ácido carbônico, H_2CO_3. Geralmente, a chuva ácida tem pH de 4. Essa tendência de ser mais ácido tem afetado muitos lagos ao norte da Europa, dos Estados Unidos e também do Canadá, reduzindo as populações de peixes, bem como afetando outras partes do ecossistema em lagos e florestas das redondezas.

O pH da maior parte das águas naturais com organismos vivos está entre 6,5 e 8,5, mas, como mostra a **Figura 18.7**, os valores de pH de água doce estão bem abaixo de 6,5 em muitas áreas continentais dos Estados Unidos. Em pH abaixo de 4,0, todos os vertebrados, a maioria dos invertebrados e muitos micro-organismos são destruídos.

* N. do R.T.: na língua inglesa, o termo *smog* é uma junção das palavras *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina), que designa o acúmulo de poluição no ambiente atmosférico, formando uma neblina de fumaça na superfície que é comum em alguns dos grandes centros urbanos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que o pH encontrado em fontes de água doce no hemisfério oriental dos Estados Unidos é drasticamente menor do que o encontrado no hemisfério ocidental?

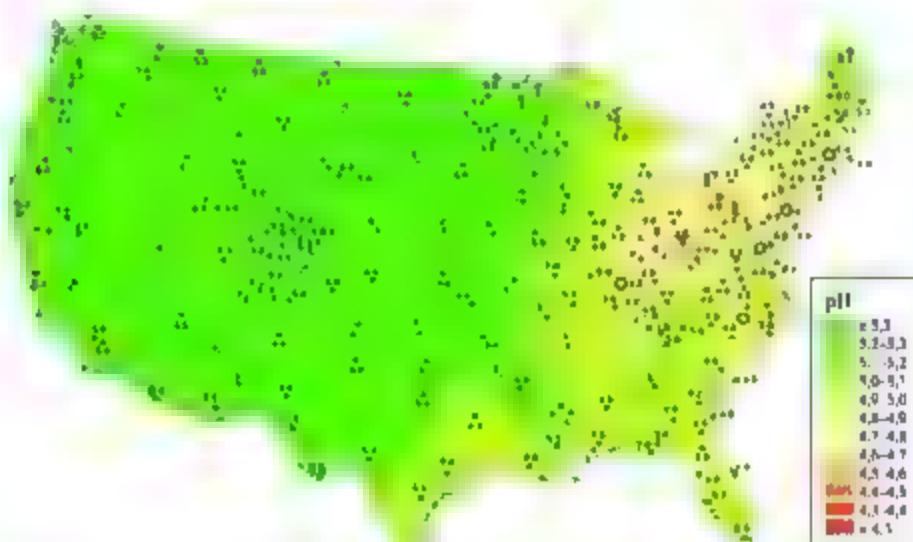



Figura 18.7 Valores de pH da água de áreas de água doce dos Estados Unidos, 2008. Os pontos numerados indicam a localização de estações monitoradas.

Os lagos mais suscetíveis ao estrago são os de baixas concentrações de íons básicos, como HCO_3^-, que atuariam como tampões contra variações de pH. Alguns desses lagos estão se recuperando à medida que as emissões de enxofre resultantes da queima de combustível fóssil diminuem, em parte por causa da Lei do Ar Puro. No período de 1990 a 2010, a concentração média de SO_2 no ar caiu 75% em todo os Estados Unidos.

Uma vez que os ácidos reagem com metais e carbonatos, a chuva ácida é corrosiva para metais e materiais de construção em pedra. O mármore e o calcário, por exemplo, cujo principal constituinte é $CaCO_3$, são atacados rapidamente pela chuva ácida (**Figura 18.8**). Bilhões de dólares são perdidos a cada ano em decorrência da corrosão pela poluição causada por SO_2.

(a)

(b)

Figura 18.8 Danos causados pela chuva ácida. A fotografia à direita, tirada recentemente, mostra como a estátua perdeu detalhes em seus entalhes.

Um modo de reduzir a quantidade de SO_2 liberado no meio ambiente é reduzir enxofre do carvão e do petróleo antes de entrarem em combustão. Embora seja um processo difícil e oneroso, vários métodos foram desenvolvidos até o momento. Por exemplo, o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) pode ser injetado na fornalha de uma usina, onde se decompõe em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

CaO reage com SO_2 para formar sulfito de cálcio:

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$

As partículas sólidas de $CaSO_3$, assim como grande parte do SO_2 que não reagiu, podem ser removidas do gás da fornalha, ao passá-las por uma suspensão aquosa de CaO (**Figura 18.9**). Entretanto, nem todo SO_2 é removido e, dadas as enormes quantidades de carvão e petróleo queimados no mundo inteiro, a poluição por SO_2 provavelmente continuará a ser um problema por algum tempo.

Reflita

Qual é o comportamento químico associado aos óxidos de enxofre que dá origem à chuva ácida?

ÓXIDOS DE NITROGÊNIO E *SMOG* FOTOQUÍMICO

Os óxidos de nitrogênio são os principais componentes do *smog*, um fenômeno com o qual os habitantes das cidades estão habituados. Esse termo refere-se à condição de poluição em determinados ambientes urbanos que ocorre quando as condições climáticas produzem uma massa de ar relativamente estagnada. O *smog*, que ganhou fama em Los Angeles (Estados Unidos), tornou-se comum em muitas outras áreas urbanas e é mais corretamente descrito como ***smog* fotoquímico**, uma vez que os processos fotoquímicos têm papel relevante em sua formação (**Figura 18.10**).

A maioria das emissões de óxido de nitrogênio (cerca de 50%) vem de carros, ônibus e outros meios de transporte. O óxido nítrico, NO, forma-se em pequenas quantidades nos cilindros de combustão interna dos motores, na seguinte reação:

Figura 18.10 *Smog* **fotoquímico é produzido em grande parte pela ação da luz solar sobre os gases emitidos pelo escapamento dos veículos.**

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o principal produto sólido resultante da remoção de SO_2 do gás da fornalha?

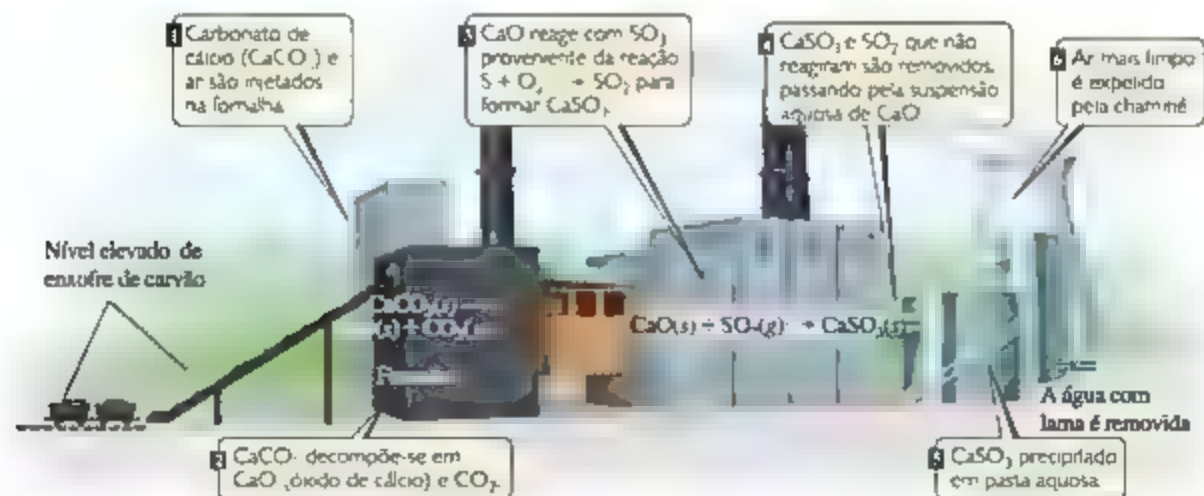



Figura 18.9 **Método para remover SO_2 de combustível em combustão.**

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \quad \Delta H = 180{,}8\text{ kJ} \qquad [18.11]$$

Como observado no quadro *Química aplicada*, na Seção 15.7, a constante de equilíbrio dessa reação aumenta aproximadamente de 10^{-15} a 300 *K* para cerca de 0,05 a 2.400 *K* (temperatura aproximada no cilindro de um motor durante a combustão). Dessa forma, a reação é mais favorável a elevadas temperaturas. Na realidade, um pouco de NO é formado em qualquer combustão de alta temperatura. Como resultado, as usinas de energia elétrica também contribuem muito para a poluição por óxido de nitrogênio.

Antes da instalação de dispositivos de controle de poluição nos automóveis, os níveis de emissão normais de NO_x eram de 4 g/mi (*x* é 1 ou 2 porque NO e NO_2 são formados, apesar do NO ser predominante). A partir de 2004, os padrões de emissão veicular de NO_x exigiram uma redução escalonada a 0,07 g/mi até 2009, o que foi atingido.

No ar, o óxido nítrico é oxidado rapidamente em dióxido de nitrogênio:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad \Delta H = -113{,}1\text{ kJ} \qquad [18.12]$$

A constante de equilíbrio dessa reação diminui de aproximadamente 10^{12} a 300 *K* para cerca de 10^{-5} a 2.400 *K*.

A fotodissociação de NO_2 inicia as reações associadas ao *smog* fotoquímico. A dissociação de NO_2 requer 304 kJ/mol, correspondendo a um comprimento de onda de fóton de 393 nm. À luz do sol, portanto, NO_2 sofre dissociação em NO e O:

$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g) \qquad [18.13]$$

O oxigênio atômico formado sofre várias reações possíveis, uma das quais fornece ozônio, como descrito anteriormente:

$$O(g) + O_2 + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.14]$$

Apesar de ser um filtro essencial de UV na atmosfera externa, o ozônio é um poluente indesejável na troposfera. Extremamente reativo e tóxico, respirar ar com quantidades consideráveis de ozônio pode ser especialmente danoso para pessoas que sofrem de asma, praticantes de exercícios e idosos. Isso impõe dois problemas: quantidades excessivas em muitos ambientes urbanos, onde é prejudicial, e reduzidas na atmosfera, onde é vital.

Além dos óxidos de nitrogênio e do monóxido de carbono, um motor automotivo também emite como poluentes *hidrocarbonetos* que não foram queimados. Esses compostos orgânicos são os principais componentes da gasolina e de muitos compostos que usamos como combustível (como propano, C_3H_8, e butano, C_4H_{10}), sendo também os principais ingredientes do *smog*. Um motor normal sem controle de emissão de poluentes emite aproximadamente de 6,2 a 9,3 g de hidrocarbonetos por quilômetro. Os padrões atuais exigem que as emissões de hidrocarbonetos sejam inferiores a 0,046 g/km. Os hidrocarbonetos também são emitidos naturalmente por organismos vivos (veja o quadro *Olhando de perto* mais adiante nesta seção).

A redução ou a eliminação de *smog* exige que os ingredientes essenciais para a sua formação sejam removidos do escapamento de automóveis. Os conversores catalíticos reduzem os níveis de NO_x e hidrocarboneto, dois dos principais ingredientes do *smog* (veja o quadro *Química aplicada*, na Seção 14.7).

Reflita

Qual reação fotoquímica que envolve os óxidos de nitrogênio inicia a formação do *smog* fotoquímico?

GASES DE EFEITO ESTUFA: VAPOR D'ÁGUA, DIÓXIDO DE CARBONO E O CLIMA

Além de blindar nosso planeta da radiação de maior energia, que é prejudicial aos seres vivos, a atmosfera também exerce papel fundamental em manter uma temperatura razoavelmente uniforme e moderada na superfície terrestre. A Terra está em equilíbrio térmico com a sua vizinhança. Isso significa que o planeta irradia energia no espaço a uma velocidade igual à velocidade em que absorve a energia solar. A **Figura 18.11** mostra a distribuição de radiação absorvida e emitida pela Terra, enquanto a **Figura 18.12** ilustra a parcela da radiação infravermelha emanada pela superfície e que é absorvida pelo vapor d'água e pelo dióxido de carbono atmosférico. Ao fazer isso, esses gases atmosféricos ajudam na manutenção de uma temperatura uniforme e suportável na superfície terrestre, conservando, por assim dizer, a radiação infravermelha que sentimos como calor.

A influência de H_2O, CO_2 e outros gases atmosféricos na temperatura da Terra costuma ser chamada de *efeito estufa* porque, ao aprisionar a radiação infravermelha, esses gases atuam de modo muito semelhante à vidraça de uma estufa. Os gases em si são chamados de **gases de efeito estufa**. A pressão parcial do vapor d'água na atmosfera varia muito de um lugar para outro e acontece de tempos em tempos, mas costuma ser mais elevada próximo à superfície terrestre e cai com o aumento da altitude. Visto que o vapor absorve fortemente a radiação infravermelha, ele desempenha um papel importante na manutenção da temperatura atmosférica à noite, quando a superfície emite radiação para o espaço e não recebe energia solar. Em regiões de clima desértico muito seco, em que a concentração de vapor d'água é baixa, pode fazer calor extremo durante o dia, mas muito frio à noite. Na ausência de uma camada de vapor para absorver parte

ESOLVA COM

Que fração da radiação solar é absorvida pela superfície da Terra?

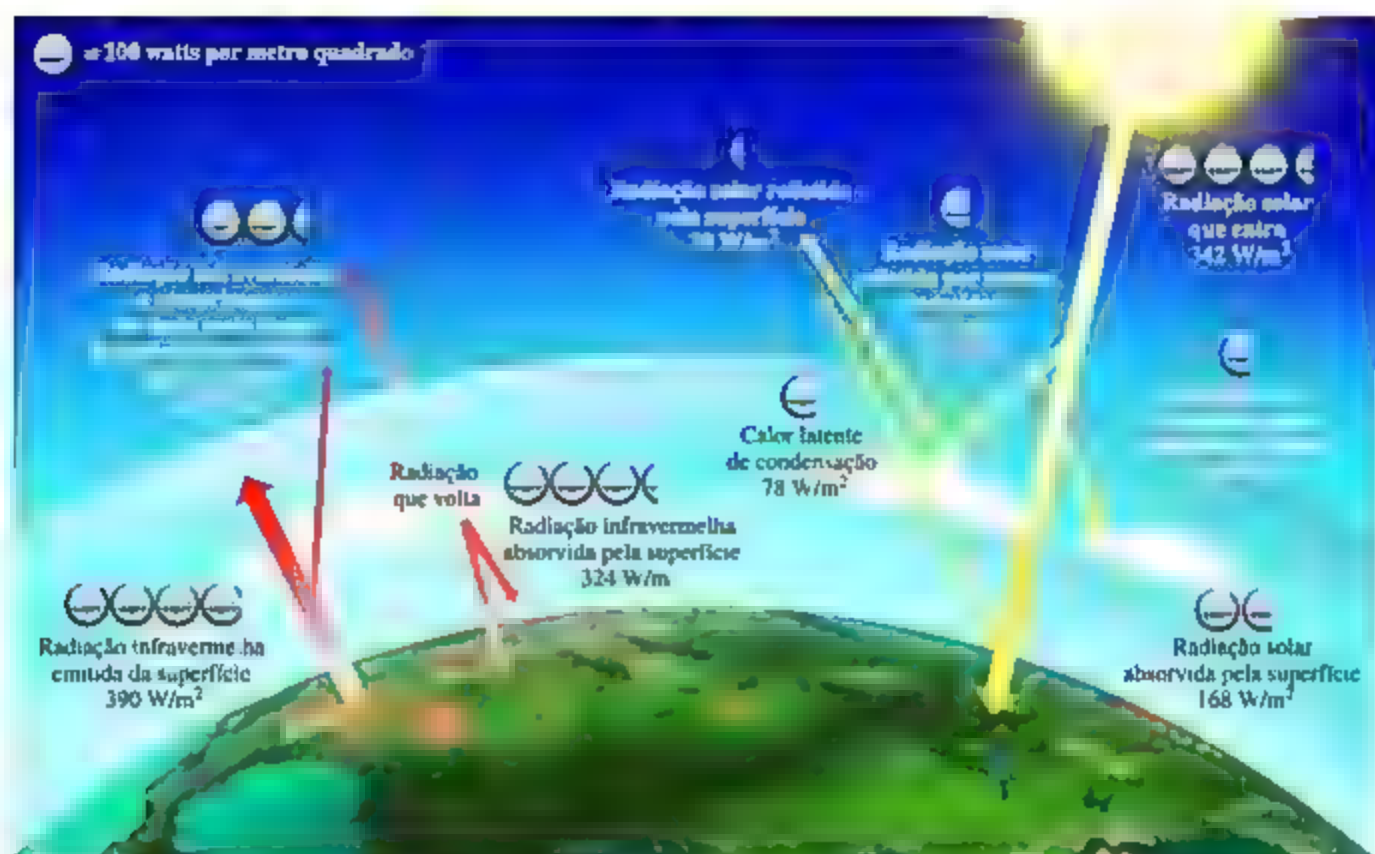



Figura 18.11 Equilíbrio térmico da Terra. A quantidade de radiação que chega à superfície do planeta é aproximadamente igual à quantidade que é irradiada de volta para o espaço.

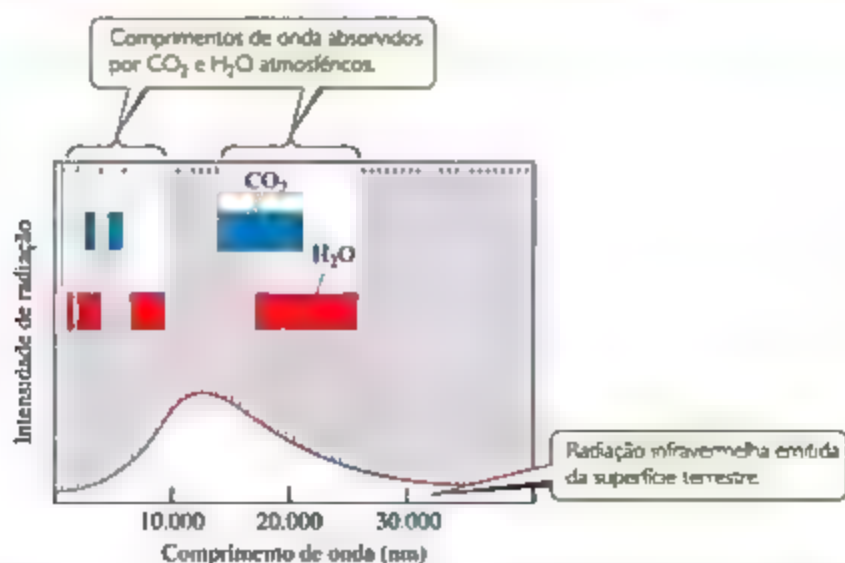



Figura 18.12 Parcelas da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra, absorvidas por CO_2 e H_2O atmosféricos.

da radiação infravermelha e depois irradiá-la de volta à Terra, a superfície perde essa radiação para o espaço e esfria muito rapidamente.

O dióxido de carbono tem papel secundário, porém muito importante, na manutenção da temperatura da superfície. A queima mundial de combustíveis fósseis em uma escala impressionante na era moderna, sobretudo carvão e petróleo, tem aumentado de maneira acentuada o nível de dióxido de carbono na atmosfera. Para visualizar a quantidade de CO_2 produzido — por exemplo, pela combustão de hidrocarbonetos e outras substâncias contendo carbono, que são os componentes de combustíveis fósseis — analise a combustão de butano, C_4H_{10}. A combustão de 1,00 g de C_4H_{10} produz 3,03 g de CO_2 (Seção 3.6). Da mesma forma, um galão de gasolina (3,78 L, densidade 0,7 g/mL, composição aproximada de C_8H_{18}) produz cerca de 8 kg de CO_2. A queima de combustíveis fósseis libera aproximadamente $2,4 \times 10^{16}$ g (24 bilhões de toneladas) de CO_2 para a atmosfera anualmente, sendo que a maior quantidade é proveniente de veículos de transporte.

Muito CO_2 é absorvido pelos oceanos ou consumido pelas plantas. No entanto, atualmente, a geração de CO_2 ocorre muito mais rapidamente do que sua absorção ou utilização. A análise do ar aprisionado em amostras de gelo retiradas da Antártica e da Groenlândia possibilita determinar os níveis atmosféricos de CO_2 nos últimos 160.000 anos. Essas medições revelam que o nível de CO_2 permaneceu constante desde a última Idade do Gelo, cerca de 10 mil anos atrás, até próximo do início da Revolução Industrial, cerca de 300 anos atrás. Desde então, a concentração de CO_2 aumentou em torno de 30% a um máximo atual de cerca de 400 ppm (**Figura 18.13**). Os cientistas que estudam o clima acreditam que o nível de CO_2 não era tão alto desde 3 a 5 milhões de anos atrás.

O consenso entre os cientistas do clima é que o aumento em CO_2 atmosférico está interferindo no clima da Terra e, muito provavelmente, desempenhando um importante papel no aumento observado na média global da temperatura do ar de 0,3 a 0,6 °C durante o último século. Os cientistas costumam usar o termo *mudança climática* em vez de *aquecimento global* para se referir a esse efeito porque, à medida que a temperatura da Terra é elevada, os ventos e as correntes oceânicas são afetados de formas que esfriam algumas áreas e esquentam outras.

Com base nas taxas presentes e estimadas de uso de combustíveis fósseis, espera-se que o nível de CO_2 atmosférico dobre entre 2050 e 2100. Modelos computacionais prevêem que esse aumento resultará em elevação na temperatura média global de 1 °C para 3 °C. Visto que são muitos os fatores que afetam a determinação do clima, não podemos prever com certeza quais variações vão ocorrer em virtude desse aquecimento. Entretanto, ao alterar a concentração de CO_2 e outros gases que "aprisionam" o calor na atmosfera, a humanidade tem o evidente potencial de alterar substancialmente o clima do planeta.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a fonte da leve, porém persistente, elevação na *inclinação* dessa curva ao longo do tempo?

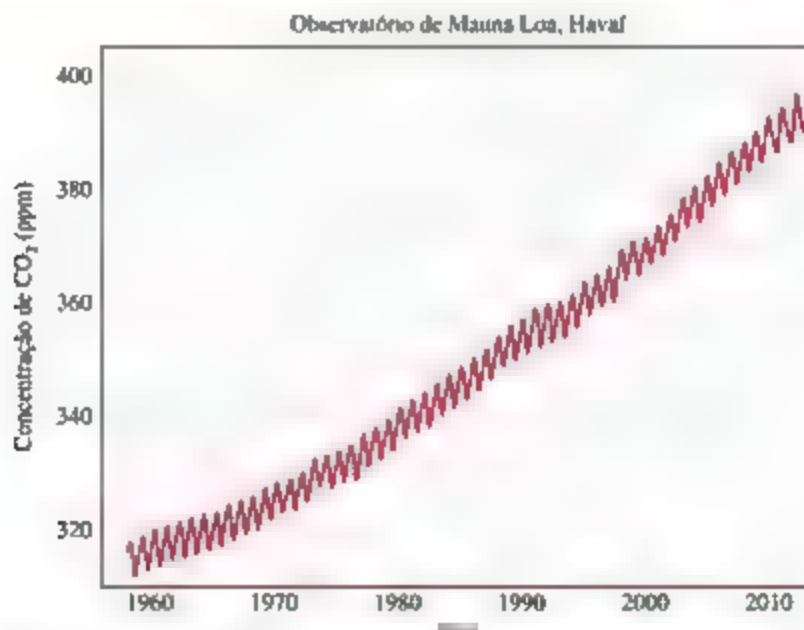



Figura 18.13 Aumento dos níveis de CO_2. O gráfico "dente de serra" deve-se a variações sazonais regulares na concentração de CO_2 para cada ano.

A ameaça da mudança climática imposta pelo CO_2 atmosférico instigou muitas pesquisas a respeito de meios para capturar o gás em suas maiores fontes de combustão e armazená-lo sob o solo ou o fundo do mar. Há também muito interesse em desenvolver novas formas de usar CO_2 como matéria-prima química. No entanto, os cerca de 115 milhões de toneladas de CO_2 utilizados anualmente pela indústria química global é apenas uma pequena fração dos cerca de 24 bilhões de toneladas de emissões anuais de CO_2. Sua utilização como matéria-prima provavelmente jamais será grande o suficiente para reduzir de modo considerável a sua concentração atmosférica.

Reflita

Explique por que as temperaturas noturnas permanecem mais elevadas em locais de maior umidade.

Apesar de o CO_2 receber grande parte da atenção, outros gases também contribuem para o efeito estufa, como o metano, CH_4, os hidrofluorcarbonetos (HFC) e os clorofluorcarbonetos (CFC). Os HFC substituíram os CFC em uma série de aplicações, como gases de refrigeração e ar-condicionado. Embora não contribuam para a destruição da camada de ozônio, os HFC são potentes gases de efeito estufa. Por exemplo, uma das moléculas resultante da produção de HFC de uso comercial é o HCF_3. Estima-se que esse elemento tenha potencial de aquecimento global, grama por grama, mais de 14 000 vezes superior ao do CO_2. A concentração total de HFC na atmosfera tem aumentado cerca de 10% ao ano. Dessa forma, essas substâncias estão se tornando fatores de contribuição para o efeito estufa cada vez mais importantes. O metano já oferece significativa contribuição para o efeito estufa. Estudos sobre o gás atmosférico aprisionado há muito tempo em placas gelo na Groenlândia e na Antártida mostram que a concentração de metano na atmosfera vem aumentando dos valores pré-industriais na faixa de 0,3 a 0,7 ppm até o valor atual de aproximadamente 1,8 ppm. As principais fontes de metano estão associadas aos usos agrícola e de combustível fóssil.

O metano é formado em processos biológicos que ocorrem em ambientes com pouco oxigênio. As bactérias anaeróbicas, que florescem em pântanos e aterros sanitários, próximo às raízes do arroz e no sistema digestivo de gado e outros animais ruminantes, produzem metano (**Figura 18.14**). Ele também escapa para a atmosfera durante a extração e o transporte do gás natural. Estima-se que cerca de dois terços das atuais emissões diárias de metano, que crescem aproximadamente 1% por ano, estejam relacionadas à atividade humana.

O metano tem uma meia-vida na atmosfera de aproximadamente dez anos, enquanto o CO_2 dura muito mais tempo. Isso pode parecer uma vantagem, mas existem efeitos indiretos que devem ser considerados. O metano é oxidado na estratosfera, produzindo vapor d'água, um poderoso gás de efeito estufa que, do contrário, estaria virtualmente ausente na estratosfera. Na troposfera, o metano é atacado por espécies reativas como os radicais de OH ou os óxidos de nitrogênio, produzindo eventualmente outros gases de efeito estufa, a exemplo do O_3. Estima-se que, em um nível molecular, o potencial de aquecimento global do CH_4 é cerca de 21 vezes o do CO_2. Dada essa grande contribuição, importantes reduções do efeito estufa poderiam ser atingidas pela diminuição das emissões de metano ou pela captura das emissões para uso como combustível.

Exercícios relacionados: 18.67, 18.69

Figura 18.14 Produção de metano. Animais ruminantes, como gado e ovinos, produzem metano em seus aparelhos digestivos.

18.3 | ÁGUA EXISTENTE NA TERRA

A água cobre 72% da superfície terrestre e é essencial à vida. Nossos corpos são compostos de aproximados 65% de água em massa. Por causa das extensivas ligações de hidrogênio, de modo geral, a água tem altos pontos de fusão e ebulição e alto calor específico ∞∞ (Seção 11.2). Seu alto caráter polar é responsável pela excepcional habilidade em dissolver uma vasta classe de compostos iônicos e substâncias covalentes polares. Muitas reações ocorrem na água, inclusive aquelas em que H_2O é um reagente. Vale lembrar, por exemplo, que H_2O pode participar de reações ácido–base como doadora ou receptora de próton ∞∞ (Seção 16.3). Todas essas propriedades têm papel relevante no nosso ambiente.

CICLO GLOBAL DA ÁGUA

Toda água na Terra está ligada a um ciclo global (**Figura 18.15**). A maioria dos processos descritos aqui é baseada nas mudanças de fase da água. Por exemplo, ao ser aquecida pelo Sol, a água líquida nos oceanos evapora para a atmosfera na forma de vapor e é condensada em gotículas que enxergamos como nuvens. Essas gotículas podem se cristalizar em gelo e precipitar como granizo ou neve. Uma vez no solo, o granizo ou a neve derrete, e a água líquida penetra no solo. Se as condições forem propícias, também é possível que o gelo em contato com o chão sublime como vapor d'água na atmosfera.

Reflita

Examine o diagrama de fases da água mostrado na Figura 11.28. Em que faixa de pressão e em que faixa de temperatura deve existir H_2O, de modo que $H_2O(s)$ sublime a $H_2O(g)$?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais processos mostrados na seguinte figura envolvem a transição de fase $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$?

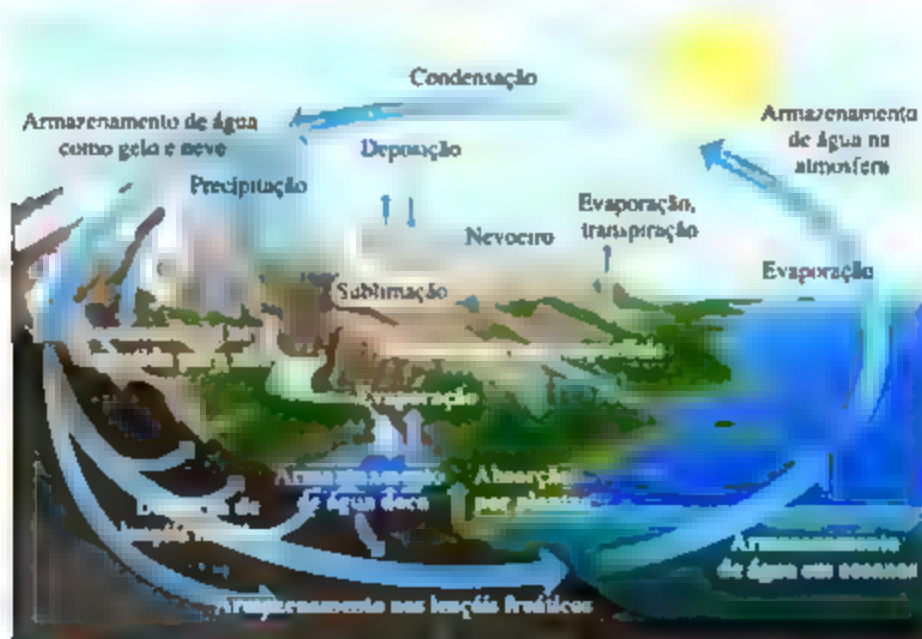



Figura 18.15 Ciclo global da água.

ÁGUA SALGADA: OCEANOS E MARES

A vasta camada de água salgada que cobre a maior parte do planeta está conectada e, geralmente, possui composição constante. Por essa razão, os oceanógrafos falam de um *oceano do mundo* em vez de separá-los, como aprendemos nos livros de geografia.

O oceano do mundo é enorme, contendo um volume de $1{,}35 \times 10^9$ km^3 e 97,2% de toda a água da Terra. Dos 2,8% restantes, 2,1% estão na forma de calotas de gelo e geleiras. Toda a água doce — em lagos, rios e subsolo — soma apenas 0,6%. A maior parte do 0,1% restante está contida em água salobra (salgada), como no Grande Lago Salgado em Utah.

Geralmente, chamamos a água do mar de água salina. Sua **salinidade** é a massa em gramas de sal seco presente em 1 kg de água do mar. No oceano do mundo, a salinidade média é de 35. Em outras palavras, a água do mar contém aproximadamente 3,5% de sais dissolvidos em massa, e a lista de elementos presentes nela é bastante extensa. Entretanto, a maioria está presente apenas em concentrações muito baixas. A **Tabela 18.5** relaciona as 11 espécies iônicas mais abundantes na água do mar.

A temperatura da água do mar varia em função da profundidade (**Figura 18.16**), assim como a salinidade e a densidade. A luz solar penetra bem na água até 200 metros; a região entre 200 m e 1.000 m de profundidade é a "zona de penumbra", região em que a luz visível é fraca. Abaixo de 1.000 m, o oceano é escuro e frio, cerca de 4 °C. O transporte de calor, sal e outras substâncias químicas em todo o oceano é influenciado por essas mudanças nas propriedades físicas da água do mar. Por outro lado, as variações na forma como o calor e as substâncias são transportadas afetam as correntes oceânicas e o clima global.

Tabela 18.5 Constituintes iônicos da água do mar presentes em concentrações superiores a 0,001 g/kg (1 ppm).

Constituinte iônico	Salinidade	Concentração (M)
Cloreto, Cl^-	19,35	0,55
Sódio, Na^+	10,76	0,47
Sulfato, SO_4^{2-}	2,71	0,028
Magnésio, Mg^{2+}	1,29	0,054
Cálcio, Ca^{2+}	0,412	0,010
Potássio, K^+	0,40	0,010
Dióxido de carbono*	0,106	$2,3 \times 10^{-3}$
Brometo, Br^-	0,067	$8,3 \times 10^{-4}$
Ácido bórico, H_3BO_3	0,027	$4,3 \times 10^{-4}$
Estrôncio, Sr^{2+}	0,0079	$9,1 \times 10^{-5}$
Fluoreto, F^-	0,0013	$7,0 \times 10^{-5}$

*CO_2 está presente na água do mar como HCO_3^- e CO_3^{2-}

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como se pode esperar que a variação da temperatura afete a densidade da água do mar na faixa de profundidade de 0 a 100 m?

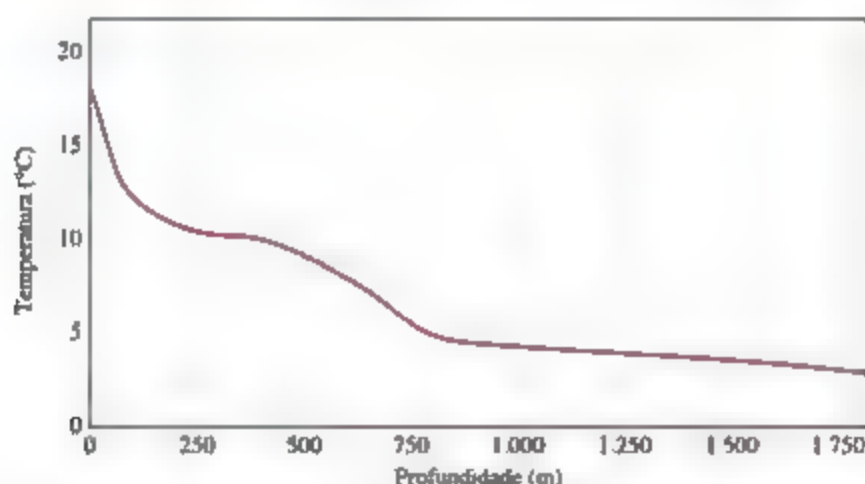



Figura 18.16 Temperatura média típica da água do mar de latitude média em função da profundidade.

O mar é tão vasto que, se uma substância estiver presente na água do mar em um grau de apenas 1 parte por bilhão (isto é, 1×10^{-6} g/kg de água), existem ainda 1×10^{12} kg dessa substância no oceano do mundo. Todavia, em virtude do alto custo de extração, somente três substâncias são obtidas da água do mar em quantidades comerciais consideráveis: cloreto de sódio, bromo (dos sais de brometo) e magnésio.

A absorção de CO_2 pelo oceano desempenha papel importante no clima global. Visto que dióxido de carbono e água formam ácido carbônico, a concentração de H_2CO_3 no oceano aumenta à medida que a água absorve CO_2 atmosférico. A maior parte do carbono no oceano, porém, está na forma de íons HCO_3^- e CO_3^{2-}, os quais formam um sistema tampão que mantém o pH do oceano entre 8,0 e 8,3. Prevê-se que o pH do oceano diminui à medida que a concentração de CO_2 na atmosfera aumenta, como discutido no quadro *A Química e a vida* sobre acidificação dos oceanos, na Seção 17.5.

ÁGUA DOCE E LENÇÓIS FREÁTICOS

Água doce é o termo utilizado para denotar as águas naturais com baixas concentrações de sais e sólidos dissolvidos (inferiores a 500 ppm). Inclui águas de lagos, rios, lagoas e riachos. Os Estados Unidos têm a sorte de

serem abundantes em água doce: $1,7 \times 10^{15}$ L (660 trilhões de galões) é a reserva estimada, que se renova com as chuvas. Estima-se que 9×10^{11} L de água doce são usados todos os dias no país. A maior parte é utilizada na agricultura (41%) e na geração de energia hidrelétrica (39%), com pequenas quantidades voltadas para a indústria (6%), as necessidades domésticas (6%) e a água potável (1%). Nos Estados Unidos, o consumo diário de água por pessoa excede bastante esse nível de subsistência, totalizando uma média de cerca de 300 L/dia para consumo e higiene pessoal. Usa-se cerca de 8 L/pessoa para cozinhar e beber, 120 L/pessoa para limpeza (banho, lavagem de roupa e limpeza da casa), 80 L/pessoa para descarga no banheiro e 80 L/pessoa para regar jardins.

A quantidade total de água doce na Terra não representa uma fração muito grande do total de água existente. Na realidade, a água doce é uma das nossas mais preciosas riquezas. Ela é formada pela evaporação dos oceanos e da terra. O vapor d'água acumulado na atmosfera é transportado pela circulação atmosférica global, eventualmente retornando à Terra como chuva, neve e outras formas de precipitação (Figura 18.15).

À medida que a água escorre pelo solo rumo aos oceanos, ela dissolve uma variedade de cátions (principalmente Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} e Fe^{2+}), ânions (principalmente Cl^-, SO_4^{2-} e HCO_3^-) e gases (principalmente O_2, N_2 e CO_2). Quando em uso, a água incorpora material dissolvido adicional, inclusive dejetos da sociedade humana.

O **Aquífero** Ogallala, também conhecido como High Plains, é um enorme lençol freático situado abaixo das Grandes Planícies, nos Estados Unidos. Um dos maiores aquíferos do mundo abrange uma área de aproximadamente 450.000 km² (170.000 mi²) passando por oito estados: Dakota do Sul, Nebraska, Wyoming, Colorado, Kansas, Oklahoma, Novo México e Texas (**Figura 18.17**). A profundidade da formação de Ogallala, que dá origem ao aquífero, varia de 120 m a mais de 300 m, em particular na porção norte. Antes do bombeamento em grande escala da era moderna, a profundidade do aquífero variava até mais de 120 m na porção norte. Quem já sobrevoou as Grandes Planícies está familiarizado com a visão de círculos enormes formados por irrigadores que cobrem praticamente todo o solo. O sistema de irrigação de pivôs centrais, desenvolvido após a Segunda Guerra Mundial, permite a aplicação da água em grandes áreas. Como resultado, as Grandes Planícies tornaram-se uma das regiões agrícolas mais produtivas do mundo. Infelizmente, a premissa de que o aquífero é uma fonte inesgotável de água doce provou ser falsa. O reabastecimento do aquífero com água da superfície é lento, levando centenas, talvez milhares de anos. Recentemente, os níveis de água em muitas regiões do Ogallala caíram ao ponto de tornar proibitivos os custos de trazer água para a superfície. À medida que os níveis do aquífero continuam a cair, menos água estará disponível para atender às necessidades de cidades, residências e empresas.

Exercícios relacionados: 18.41, 18.42

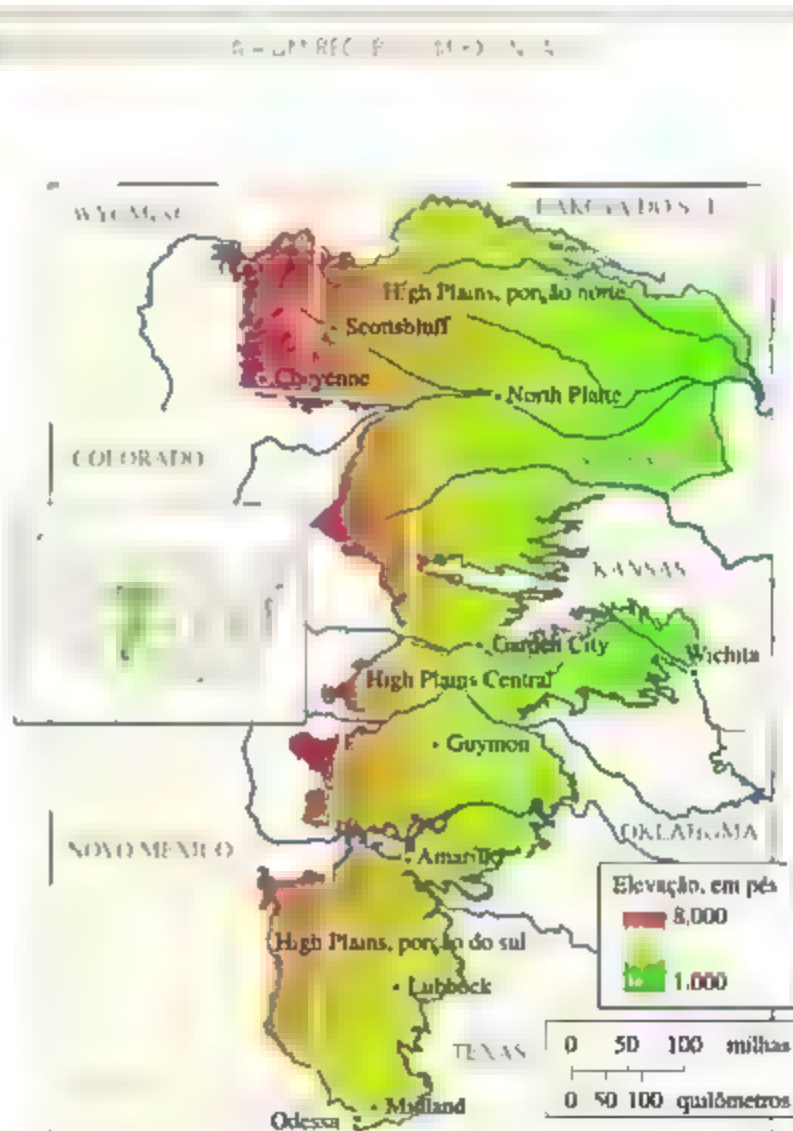



Figura 18.17 Mapa que mostra a extensão do Aquífero Ogallala (High Plains). Note que a elevação do solo varia muito. O aquífero segue a topografia das formações que estão na base da área.

Conforme a população e a produção de poluentes ambientais aumenta, é preciso gastar quantidades cada vez maiores de recursos financeiros e riquezas para garantir o fornecimento de água doce.

A disponibilidade e o custo de água doce limpa o suficiente para sustentar as atividades cotidianas variam muito entre as nações. Por exemplo, o consumo diário de água doce nos Estados Unidos aproxima-se de 600 L/pessoa, enquanto nos países relativamente subdesenvolvidos da África subsaariana* é apenas cerca de 30 L. Para piorar a situação, para muitas pessoas, a água não é só um recurso escasso: ela está tão contaminada que é uma fonte contínua de doenças.

Aproximadamente 20% da água doce no mundo estão debaixo do solo, na forma de *lençóis freáticos*. Ficam em *aquíferos*, ou seja, camadas de rocha porosa que retêm água. Essa água pode ser muito pura e acessível ao consumo humano se estiver próxima da superfície. Formações subterrâneas densas que não permitem uma pronta penetração da água podem reter lençóis freáticos por anos ou até mesmo milênios. Quando a água é removida por perfuração e bombeamento, esses aquíferos têm reabastecimento lento por meio da difusão da água de superfície.

A natureza da rocha que retém águas subterrâneas exerce grande influência em relação à composição química da água. Se os minerais na rocha forem até certo ponto solúveis em água, íons podem ser lixiviados da rocha e permanecer dissolvidos nos lençóis freáticos. Arsênio na forma de $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ e H_3AsO_3 é encontrado em muitas fontes de água subterrânea pelo mundo, de modo mais abominável em Bangladesh, onde ocorre em concentrações tóxicas para os seres humanos.

18.4 | ATIVIDADES HUMANAS E QUALIDADE DA ÁGUA

Toda forma de vida na Terra depende da disponibilidade adequada de água. Muitas atividades humanas implicam a eliminação de resíduos em águas naturais, sem qualquer tratamento. Essas práticas resultam em água contaminada, que é prejudicial para a vida aquática de plantas e animais. Infelizmente, há pessoas em muitas partes do mundo sem acesso à água tratada, para que se removam os contaminantes nocivos, incluindo bactérias transmissoras de doenças.

OXIGÊNIO DISSOLVIDO E QUALIDADE DA ÁGUA

A quantidade de O_2 dissolvido em água é um importante indicador da sua qualidade. A água completamente saturada, com ar a 1 atm e a 20 °C, contém aproximadamente 9 ppm de O_2. O oxigênio é necessário para os peixes e muitas outras espécies aquáticas. Os peixes de águas frias precisam que a água tenha no mínimo 5 ppm de oxigênio dissolvido para sobreviver. As bactérias aeróbicas consomem o oxigênio dissolvido para oxidar a matéria orgânica e, dessa forma, obter energia. Esse material orgânico que as bactérias são capazes de oxidar é chamado de **biodegradável**.

Quantidades excessivas de materiais orgânicos biodegradáveis na água são prejudiciais porque retiram dela o oxigênio necessário para manter a vida animal. Fontes típicas desses materiais biodegradáveis, conhecidos como *rejeitos que exigem oxigênio*, incluem esgoto, rejeitos de indústrias alimentícias e fábricas de papel e efluentes (rejeitos líquidos) de usinas de processamento de carne.

Na presença de oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo presentes no material biodegradável são convertidos em CO_2, HCO_3^-, H_2O, NO_3^-, SO_4^{2-} e fosfatos. Às vezes, a formação desses produtos de oxidação reduz a quantidade de oxigênio dissolvido a ponto de as bactérias aeróbicas não conseguirem mais sobreviver. Consequentemente, as bactérias anaeróbicas assumem o processo de decomposição, formando CH_4, NH_3, H_2S, PH_3 e outros produtos, vários dos quais contribuem para os odores fortes de algumas águas poluídas.

Nutrientes vegetais, sobretudo nitrogênio e fósforo, contribuem para a poluição da água estimulando excessivamente o crescimento de plantas aquáticas. Os resultados mais visíveis desse crescimento vegetal excessivo são as algas flutuantes e as águas escuras. Porém, o mais significativo é que, à medida que o crescimento vegetal se torna excessivo, a quantidade de matéria vegetal morta e decadente aumenta rapidamente, em um processo chamado *eutrofização* (**Figura 18.18**). Processos pelos quais a deterioração de plantas consome O_2 e, sem oxigênio suficiente, a água não pode sustentar vida animal.

As fontes mais significativas de compostos de nitrogênio e fósforo na água são os esgotos domésticos (detergentes com fosfato e rejeito com nitrogênio), escoamentos de terras agrícolas (fertilizantes contendo nitrogênio e fósforo) e escoamentos de áreas de criação de animais (rejeitos animais com nitrogênio).

Figura 18.18 Eutrofização. Esse rápido acúmulo de matéria vegetal morta e em decomposição em um corpo d'água consome o seu suprimento de oxigênio, tornando a água imprópria para animais aquáticos.

* N. do R.T.: a África subsaariana é a parte do continente africano situada ao sul do deserto do Saara.

Reflita

Se um teste em uma amostra de água poluída revela redução considerável de oxigênio dissolvido ao longo de um período de cinco dias, o que podemos concluir a respeito da natureza dos poluentes presentes?

PURIFICAÇÃO DA ÁGUA: DESSALINIZAÇÃO

Em razão do alto teor de sal, a água do mar é imprópria para o consumo humano e para a maioria dos usos que fazemos da água. Nos Estados Unidos, o teor de sal dos sistemas municipais de abastecimento de água é restrito pelas normas de saúde a não mais do que aproximadamente 0,05% em massa. Essa quantidade é muito menor do que os 3,5% de sais dissolvidos presentes na água do mar e o 0,5% ou mais presentes na água salobra encontrada no subsolo de algumas regiões. A remoção dos sais da água do mar ou salobra, para torná-la própria para uso, é chamada de **dessalinização**.

A água pode ser separada dos sais dissolvidos por *destilação* porque ela é uma substância volátil e os sais são não voláteis ∞∞ (Seção 1.3). O princípio da destilação é bem simples, mas a realização desse processo em grande escala pode gerar muitos problemas. Por exemplo, à medida que a água é destilada de um recipiente que contém água do mar, os sais tornam-se cada vez mais concentrados e acabam por precipitar. A destilação é também um processo que demanda muita energia.

A água do mar pode ser dessalinizada por meio da **osmose reversa**. Vale lembrar que a osmose é o movimento global de moléculas de solvente, e não moléculas de soluto, por meio de uma membrana semipermeável ∞∞ (Seção 13.5). Na osmose, o solvente passa de uma solução mais diluída para outra mais concentrada. Entretanto, se uma pressão externa suficiente for aplicada, a osmose pode ser interrompida e, ainda, em pressões ainda mais altas, revertida. Quando isso ocorre, o solvente passa de uma solução mais concentrada para outra mais diluída. Em uma instalação moderna de osmose reversa, fibras ocas são usadas como membrana semipermeável (**Figura 18.19**). Água salina (água contendo quantidade significativa de sais) é introduzida sob pressão nas fibras, e a água dessalinizada é recuperada.

A maior usina de dessalinização do mundo está localizada em Jubail, na Arábia Saudita. Essa usina fornece 50% da água potável do país, usando osmose reversa para dessalinizar a água do mar do Golfo Pérsico. Uma usina ainda maior, que produzirá 600 milhões L/dia (160 milhões de galões) de água potável, deve ficar pronta na Arábia Saudita em 2018. Essas usinas estão se tornando cada vez mais comuns nos Estados Unidos. A maior, localizada próximo a Tampa Bay, na Flórida, está em funcionamento desde 2007 e produz 35 milhões de litros de água potável ao dia por osmose reversa. Dessalinizadores de osmose reversa de operação manual em pequena escala também estão disponíveis para uso em acampamentos, viagens e no mar.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual característica determina que este processo seja chamado de osmose *reversa*?

Figura 18.19 Osmose reversa.

PURIFICAÇÃO DA ÁGUA: TRATAMENTO MUNICIPAL

A água necessária para usos domésticos, na agricultura e em processos industriais é retirada de lagos, rios e fontes subterrâneas, ou de reservatórios. A maior parte da água que chega aos sistemas municipais de abastecimento nos Estados Unidos é de água "usada", ou seja, ela já deve ter passado por um ou mais sistemas de tratamento de esgoto

ou usinas industriais. Consequentemente, essa água deve ser tratada novamente antes de distribuída para as torneiras.

Geralmente, o tratamento municipal de água envolve cinco etapas (**Figura 18.20**). Depois da filtração grossa por uma tela, a água é deixada em repouso, em grandes tanques de sedimentação, nos quais a areia e as outras partículas minúsculas vão sedimentar-se. Para ajudar na remoção de partículas muito pequenas, a água pode, primeiro, tornar-se ligeiramente básica por adição de CaO. Em seguida, é adicionado $Al_2(SO_4)_3$, que reage com os íons OH^- para formar um precipitado esponjoso e gelatinoso de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-33}$). Esse precipitado decanta lentamente, carregando para baixo partículas suspensas e, com isso, removendo quase toda matéria finamente dividida e a maior parte das bactérias. A água é, então, filtrada por uma camada de areia. Depois da filtração, a água pode ser borrifada no ar (aeração) para apressar a oxidação de íons inorgânicos dissolvidos de ferro e manganês, reduzir concentrações de qualquer H_2S e NH_3 que possam estar presentes, e diminuir as concentrações bacterianas.

A etapa final da operação costuma envolver o tratamento de água com um agente químico para assegurar a destruição de bactérias. O ozônio é o mais eficiente, mas o cloro é menos oneroso. Cl_2 liquefeito é distribuído a partir de tanques por meio de um dispositivo medidor diretamente ligado ao estoque de água. A quantidade usada depende da presença de outras substâncias com as quais o cloro poderá reagir e das concentrações de bactéria e vírus que serão removidas. A ação esterilizante do cloro deve-se provavelmente não ao Cl_2, mas ao ácido hipocloroso, formado quando o cloro reage com a água:

$$Cl_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [18.15]$$

Estima-se que cerca de 800 milhões de pessoas no mundo não tenham acesso a água limpa. De acordo com as Nações Unidas, 95% das cidades do mundo ainda despejam esgoto não tratado em suas fontes de abastecimento de água. Assim, não surpreende que 80% de todos os problemas de saúde nos países em desenvolvimento possam ser atribuídos a doenças transmitidas por água insalubre.

Um dispositivo promissor é o *LifeStraw* (**Figura 18.21**). Quando uma pessoa suga água por um canudo, o líquido encontra primeiro um filtro de tecido com abertura de malha de 100 μm, seguido por um segundo filtro de malha têxtil, com abertura de 15 μm. Esses filtros removem detritos e aglomerados de bactérias. A água, então, encontra uma câmara de grânulos impregnados com iodo, onde bactérias, vírus e parasitas são mortos. Por fim, a água passa pelo carvão ativado granulado, que remove o cheiro de iodo, bem como os parasitas não retidos pelos filtros ou mortos pelo iodo. Atualmente, o *LifeStraw* tem um custo muito alto para permitir uso generalizado em países subdesenvolvidos, mas há expectativa de que seu custo possa ser bastante reduzido.

A desinfecção da água é uma das maiores inovações em saúde pública na história da humanidade, reduzindo drasticamente a incidência de doenças causadas por bactérias provenientes da água, como cólera e tifo. No entanto, esse grande benefício tem um preço.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a principal função da etapa de aeração no tratamento de água?

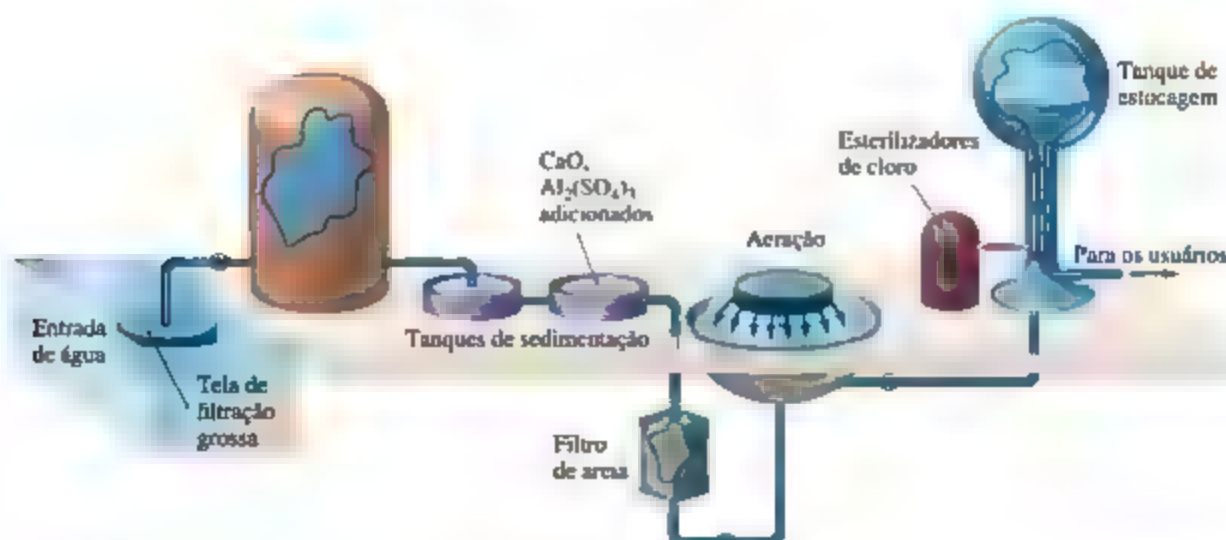



Figura 18.20 Etapas comuns no tratamento de água de um sistema público.

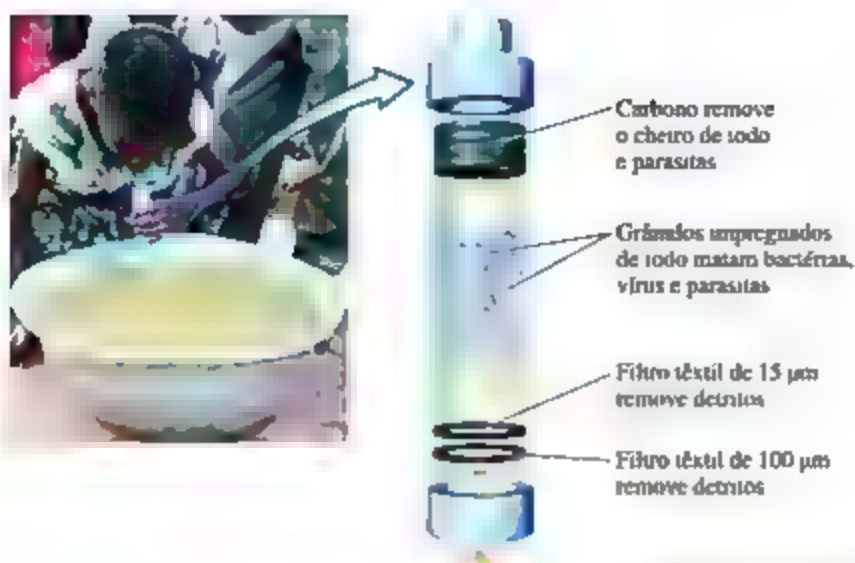



Figura 18.21 LifeStraw purifica água no momento em que esta é tomada.

Nos últimos anos, o ***fracking***, termo em inglês para *fraturamento hidráulico*, passou a ser amplamente utilizado para aumentar em muito a disponibilidade de reservas de petróleo. No *fracking*, um grande volume de água, por volta de dois milhões de galões ou mais, misturada com vários aditivos, é injetado sob alta pressão em poços escavados horizontalmente, em formações rochosas (**Figura 18.22**). A água está carregada de areia, materiais cerâmicos e outros aditivos, incluindo géis, espumas e gases comprimidos, que aumentam o rendimento do processo. O fluido de alta pressão escorre para pequenas falhas em formações geológicas, liberando petróleo e gás natural. Em muitas partes do mundo, o *fracking* aumenta bastante as reservas de petróleo e, em especial, de gás natural. A técnica revelou-se tão produtiva que mais de 20.000 novos poços são perfurados por ano somente nos Estados Unidos, em todas as regiões do país.

Figura 18.22 Diagrama de uma área de poços que usam o fracking. As setas amarelas indicam as vias pelas quais os contaminantes entram no ambiente.

Infelizmente, o potencial de danos ao meio ambiente do *fracking* é considerável. O grande volume de líquido de *fracking* necessário para criar um poço deve ser retornado à superfície. Sem purificação, o fluido torna-se impróprio para outros usos

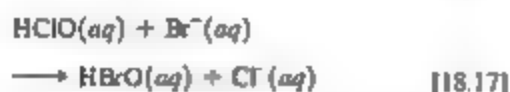
é um problema ambiental em larga escala. Muitas vezes, águas residuais são retidas em poços abertos. O Energy Policy Act, de 2005, e outra legislação federal norte-americana isentam as operações de fraturamento hidráulico de algumas disposições do Safe Drinking Water Act e outras normas. Portanto, parte do país que já enfrenta escassez de água tem uma demanda maior para uma oferta limitada. Visto que o fraturamento de formações rochosas aumenta as vias para o fluxo de petróleo e vários gases, massas de água subterrânea tem servido como fontes de abastecimento municipal ou poços residenciais em algumas localidades contaminadas com petróleo, sulfeto de hidrogênio e outras substâncias tóxicas. O escape de uma variedade de gases das cabeças de poço, incluindo metano e outros hidrocarbonetos, contribui para a poluição do ar. Em um estudo publicado em 2013, estima-se que as emissões de metano para a atmosfera durante as operações de fraturamento hidráulico em Utah estejam na faixa de 6 a 12% da quantidade de metano produzido. Como relatado na seção *Olhando de perto: outros gases de efeito estufa*, o metano é um potente gás de efeito estufa.

As muitas questões ambientais que cercam a prática do *fracking* têm gerado preocupação generalizada e reação pública adversa. O método representa mais um exemplo do conflito entre os que defendem a disponibilidade de energia a baixo custo e os que estão mais focados em sustentar a qualidade do meio ambiente ao longo prazo.

Em 1974, cientistas europeus e norte-americanos descobriram que a cloração da água produz um grupo de produtos secundários que, até então, passara despercebido. Esses produtos secundários são chamados *trialogenometanos* (THM), porque todos têm um único átomo de carbono e três átomos de halogênio: $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHBr_3$. Essas e muitas outras substâncias orgânicas contendo cloro e bromo são produzidas pela reação de cloro dissolvido com os materiais orgânicos presentes em quase todas as águas naturais, bem como com substâncias que são produtos secundários da atividade humana. Lembre-se de que o cloro se dissolve em água para formar o agente oxidante HOCl:

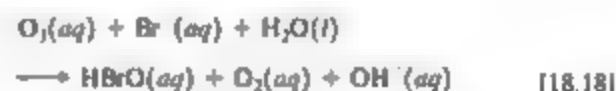
$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad [18.16]$$

O HOCl, por sua vez, reage com substâncias orgânicas para formar THM. O bromo entra na sequência por meio da reação do HOCl com o íon brometo dissolvido.

$$HClO(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow HBrO(aq) + Cl^-(aq) \qquad [18.17]$$

Ambos, $HBrO(aq)$ e $HClO(aq)$, promovem a halogenação das substâncias orgânicas para formar THM.

Alguns THM e outras substâncias orgânicas halogenadas são suspeitos de serem carcinógenos, outras interferem no sistema endócrino do corpo. Consequentemente, a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) estabeleceram limites de 80 μg/L (80 ppb) na quantidade total de THM em água potável. O objetivo é reduzir os níveis de THM e demais produtos secundários de desinfecção no fornecimento de água potável enquanto preserva a eficácia antibacteriológica do tratamento da água. Em alguns casos, a simples redução da concentração de cloro pode fornecer desinfecção adequada enquanto reduz as concentrações de THM formados. Agentes oxidantes alternativos, como ozônio ou dióxido de cloro, produzem menos substâncias halogenadas, mas têm suas desvantagens. Por exemplo, cada um é capaz de oxidar o bromo aquoso, como mostrado a seguir para o ozônio:

$$O_3(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HBrO(aq) + O_2(aq) + OH^-(aq) \qquad [18.18]$$

$$HBrO(aq) + 2O_3(aq) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + 2O_2(aq) + H^+(aq) \qquad [18.19]$$

Testes com animais revelaram que o íon bromato, BrO_3^-, pode provocar câncer.

No momento, parece não haver alternativas plenamente satisfatórias à cloração ou à ozonização, impondo a necessidade de uma análise de benefícios e riscos. Nesse caso, os riscos de câncer dos THM e de substâncias similares no abastecimento municipal de água são muito baixos se comparados aos riscos de cólera, tifo e outros distúrbios gastrointestinais, causados por água não tratada. Quando o fornecimento de água é mais limpo desde o início, menos desinfetante é necessário, dessa forma, o perigo de contaminação por desinfecção também diminui. Uma vez formados os THM, suas concentrações no fornecimento de água podem ser reduzidas por aeração, porque os THM são mais voláteis que a água. Por outro lado, eles podem ser removidos por adsorção em carvão ativado ou outros absorventes.

18.5 | QUÍMICA VERDE

O planeta em que vivemos é, em grande parte, um *sistema fechado*, que troca energia, mas não troca matéria com a vizinhança. Para a humanidade prosperar no futuro, todos os processos que realizamos devem estar em equilíbrio com os fluxos naturais da Terra e os recursos físicos. Esse objetivo exige que nenhum material tóxico

seja liberado para o meio ambiente, que nossas necessidades sejam atendidas com recursos renováveis, e que consumamos a menor quantidade possível de energia. Embora a indústria química represente apenas uma pequena parcela da atividade humana, os processos químicos estão envolvidos em quase todos os aspectos da vida moderna. Como resultado, a química está no centro dos esforços para atingir esses objetivos.

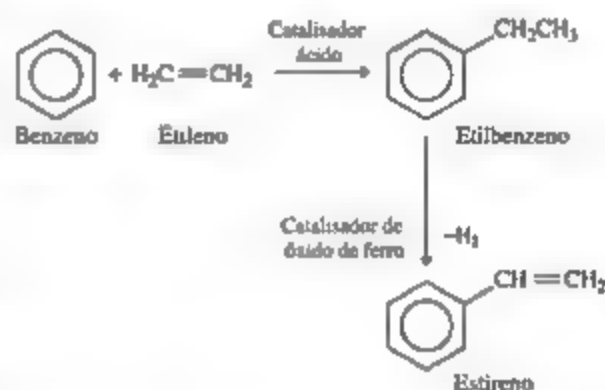
A **química verde** é uma iniciativa que promove o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos compatíveis com a saúde humana e a preservação do meio ambiente. A química verde é baseada em um conjunto de 12 princípios:

1. **Prevenção** É melhor evitar a produção de rejeitos do que tratá-los ou limpá-los depois de criados.
2. **Economia de átomos** Ao sintetizar novas substâncias, o método empregado deve maximizar a incorporação de todos os átomos iniciais ao produto final.
3. **Sínteses químicas menos arriscadas** Sempre que possível, os métodos sintéticos devem ser criados para usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. **Substâncias químicas mais seguras** Deve-se criar produtos químicos com o mínimo de toxicidade possível, sem afetar a função desejada.
5. **Solventes e auxiliares mais seguros** Substâncias auxiliares (como solventes, agentes de separação etc.) devem ser usadas o mínimo possível. Aquelas que forem utilizadas devem ser as menos tóxicas quanto possível.
6. **Eficiência energética** Devem ser identificados e minimizados os impactos ambientais e econômicos da demanda de energia de processos químicos. Se possível, as reações químicas devem ser conduzidas à temperatura e à pressão ambiente.
7. **Uso de matéria-prima renovável** Caso seja técnica e economicamente viável, a matéria-prima usada para os processos químicos deve ser renovável.
8. **Redução de derivados** Derivatização desnecessária (formação de compostos intermediários ou modificação temporária de processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou evitada, se possível, uma vez que tais processos requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. **Catálise** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) melhoram o rendimento de produtos em determinado intervalo de tempo e com um custo de energia mais baixo, quando comparado a processos não catalíticos e são, portanto, preferíveis a alternativas não catalíticas.
10. **Degradação** Os produtos finais de um processamento químico devem se decompor ao fim de sua vida útil em produtos de degradação inócuos que não perdurem no ambiente.
11. **Análise em tempo real para prevenção da poluição** Métodos analíticos devem ser desenvolvidos com o objetivo de permitir monitoramento e controle em tempo real, ou seja, durante o processo, para prevenir a formação de substâncias perigosas.
12. **Química inerentemente mais segura para prevenção de acidentes** Reagentes e solventes utilizados em um processo químico devem ser escolhidos para minimizar o potencial de acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.*

Reflita

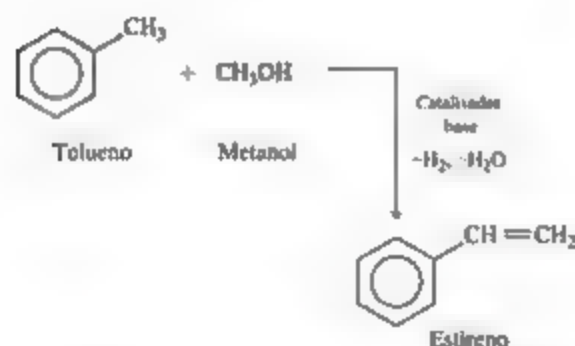
Explique como uma reação química que utiliza um catalisador pode ser "mais verde" do que a mesma reação processada sem catalisador.

Para ilustrar como funciona a química verde, vamos analisar a fabricação de estireno, um elemento importante na construção de diversos polímeros, incluindo os pacotes de poliestireno expandido, usados para embalar ovos e refeições para viagem em restaurantes. A demanda global de estireno é maior que 25 bilhões de kg por ano. Durante muito tempo, o estireno foi produzido em um processo de duas etapas: benzeno e etileno reagem para formar etilbenzeno, seguido por sua mistura com vapor de alta temperatura e passado por um catalisador de óxido de ferro para formar estireno:

$$\text{Benzeno} + \underset{\text{Etileno}}{H_2C{=}CH_2} \xrightarrow{\text{Catalisador ácido}} \underset{\text{Etilbenzeno}}{C_6H_5CH_2CH_3} \xrightarrow[\text{Catalisador de óxido de ferro}]{-H_2} \underset{\text{Estireno}}{C_6H_5CH{=}CH_2}$$

Esse processo apresenta vários inconvenientes. Um deles é que tanto o benzeno, que deriva do petróleo bruto, quanto o etileno, derivado do gás natural, são materiais

* Adaptado de ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. *Green chemistry*: theory and practice. Nova York: Oxford University Press, 1998, p. 30. Veja também LANCASTER, M. *Green chemistry*: an introductory text. 2. ed. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2010, Capítulo 1.

de partida onerosos para um produto que deveria ser uma *commodity* de baixo preço. Outro inconveniente é o fato de o benzeno ser um agente cancerígeno. Em um processo recém-desenvolvido que contorna algumas dessas deficiências, o fluxo de duas etapas é substituído por outro de uma única etapa, em que o tolueno é submetido a uma reação com metanol, a 425 °C, por um catalisador especial:

Tolueno + CH_3OH (Metanol) → (Catalisador base; $-H_2$, $-H_2O$) → $CH{=}CH_2$ Estireno

O processo de uma única etapa é econômico porque tanto o tolueno quanto o metanol são menos onerosos do que o benzeno e o etileno, e porque a reação requer menos energia. Outras vantagens são que o metanol pode ser produzido a partir de biomassa e o benzeno, substituído por tolueno menos tóxico. O hidrogênio, formado na reação, pode ser reciclado como fonte de energia. (Esse exemplo demonstra que encontrar o catalisador certo é essencial na descoberta de um novo processo.)

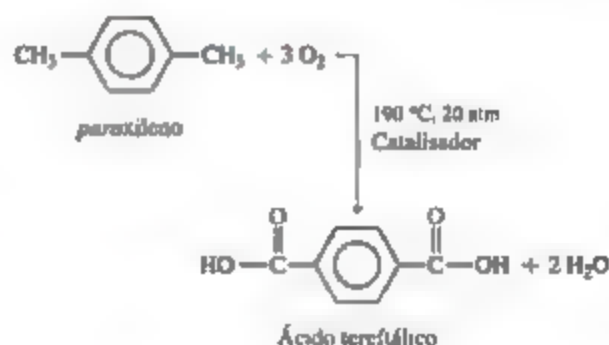
Vamos examinar alguns outros exemplos em que a química verde pode atuar para melhorar a qualidade ambiental.

SOLVENTES SUPERCRÍTICOS

Um dos principais motivos de preocupação nos processos químicos é o uso de compostos orgânicos voláteis como solventes. De modo geral, o solvente não é consumido na reação, mas existem liberações inevitáveis para a atmosfera, mesmo nos processos controlados com rigor. Além disso, ele pode ser tóxico ou se decompor em certo grau durante a reação, criando rejeitos.

O uso de fluidos supercríticos representa uma forma de substituir solventes convencionais. Vale lembrar que um fluido supercrítico é um estado incomum de matéria com propriedades tanto de um gás quanto de um líquido (Seção 11.4). Água e dióxido de carbono são as duas escolhas mais comuns de solventes de fluido supercrítico. Por exemplo, um processo industrial recentemente desenvolvido substitui os solventes de clorofluorcarboneto por CO_2 líquido ou supercrítico na produção de politetrafluoroetileno ($[CF_2CF_2]n$, vendido como Teflon®). Embora o CO_2 seja um gás de efeito estufa, nenhum CO_2 adicional precisa ser fabricado para uso como solvente de fluido supercrítico.

Como exemplo adicional, o *para*xileno é oxidado para formar ácido tereftálico, que, por sua vez, é usado para produzir plástico e fibras de poliéster de tereftalato de polietileno (PET) (Seção 12.8, Tabela 12.5):

$CH_3-C_6H_4-CH_3$ (*para*xileno) $+ 3\,O_2$ → (190 °C, 20 atm; Catalisador) → $HO-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH + 2\,H_2O$ (Ácido tereftálico)

Esse processo comercial requer pressurização e uma temperatura relativamente alta. O oxigênio é o agente oxidante e o ácido acético (CH_3COOH), o solvente. Uma rota alternativa emprega água supercrítica como solvente e peróxido de hidrogênio como oxidante. Esse processo alternativo tem várias vantagens potenciais, mais particularmente a eliminação do ácido acético como solvente.

Reflita

Observamos anteriormente que o aumento nos níveis de dióxido de carbono contribui para mudanças climáticas em escala mundial, o que parecia ser um fato negativo. No entanto, agora, estamos dizendo que o uso de dióxido de carbono em processos industriais é um ponto positivo para o meio ambiente. Explique essa aparente contradição.

REAGENTES E PROCESSOS MAIS ECOLÓGICOS

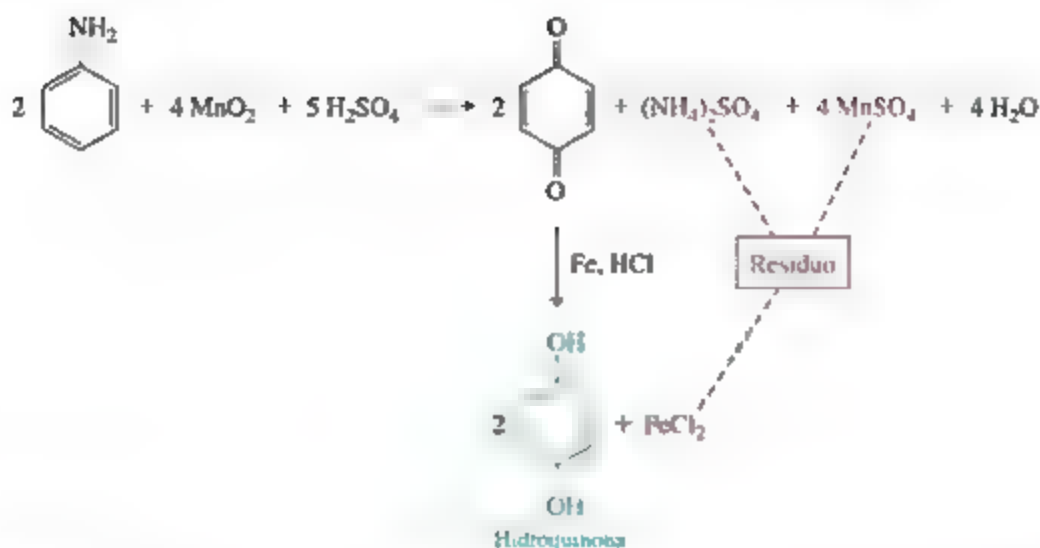
Vamos examinar mais dois exemplos de química verde em ação.

Hidroquinona, $HO-C_6H_4-OH$, é um intermediário usado normalmente na fabricação de polímeros. A rota industrial padrão para a hidroquinona utilizada até recentemente gera muitos subprodutos que são tratados como resíduos:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 4\,MnO_2 + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,C_6H_4O_2 + (NH_4)_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 4\,H_2O$$

Fe, HCl

Resíduo

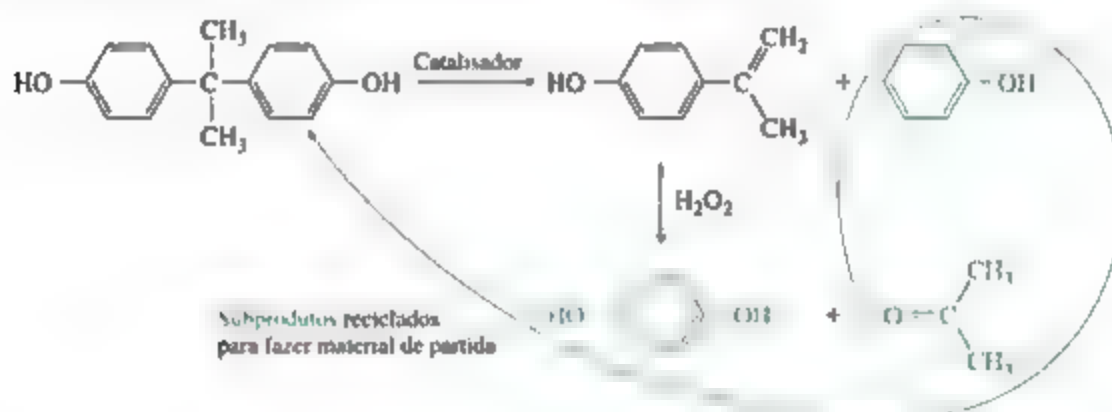
$$2\,C_6H_4(OH)_2 + FeCl_2$$

Hidroquinona

Com base nos princípios da química verde, pesquisadores aprimoraram esse processo. O novo processo para produção de hidroquinona utiliza um novo material de partida. Dois dos subprodutos da nova reação (indicados em verde) podem ser isolados e usados para fazer o novo material de partida.

HO–C₆H₄–C(CH₃)₂–C₆H₄–OH →(Catalisador) HO–C₆H₄–C(=CH₂)CH₃ + C₆H₅–OH

H_2O_2

HO–C₆H₄–OH + O=C(CH₃)₂

Subprodutos reciclados para fazer material de partida

O novo processo é um exemplo de "economia de átomos". Isso significa que uma alta percentagem dos átomos provenientes dos materiais de partida resultam no produto.

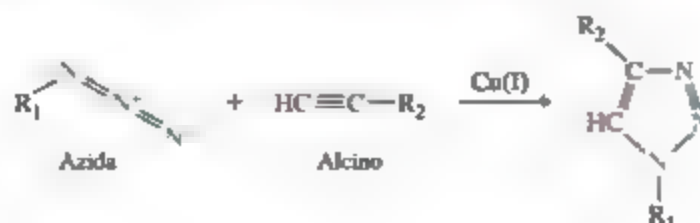
Reflita

Onde seria possível fazer alterações nesse processo que tornaria a produção de hidroquinona mais ecológica?

Outro exemplo de economia de átomos é uma reação em que, à temperatura ambiente e na presença de um catalisador de cobre (I), uma *azida* orgânica e um *alcino* formam uma molécula de produto.

$$R_1–N=N^+=N^- + HC\equiv C–R_2 \xrightarrow{Cu(I)} \text{triazol}$$

Azida Alcino

R₂, C–N, N, HC, N, R₁

Essa reação é chamada informalmente de *reação clique*. O rendimento — real, não apenas teórico — está próximo de 100%, e não há subprodutos. Dependendo do tipo de azida e de alcino de partida, essa reação bastante eficiente pode ser usada para criar qualquer quantidade de valiosas moléculas de produtos.

Reflita

Quais são as hibridações dos dois átomos de C no alcino antes e após a reação clique?

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

(a) A chuva ácida não representa uma ameaça a lagos em que a rocha é o calcário (carbonato de cálcio), que pode neutralizar o ácido. Entretanto, onde a rocha for granito, não ocorrerá nenhuma neutralização. De que maneira o calcário neutraliza o ácido? **(b)** A água ácida pode ser tratada com substâncias básicas para aumentar o pH, apesar de tal procedimento ser geralmente apenas um paliativo. Calcule a massa mínima de cal, CaO, necessária para ajustar o pH de um pequeno lago ($V = 4{,}0 \times 10^9$ L) de 5,0 para 6,5. Por que mais cal pode ser necessária?

SOLUÇÃO

Analise Precisamos lembrar o que é uma reação de neutralização e calcular a quantidade necessária de uma substância para efetuar determinada variação do pH.

Planeje Para (a), devemos pensar como o ácido pode reagir com o carbonato de cálcio, uma reação que, evidentemente, não acontece com ácido e granito. Para (b), precisamos analisar qual reação entre um ácido e CaO é possível e fazer cálculos estequiométricos. A partir da variação proposta no pH, podemos calcular a alteração necessária na concentração de prótons e, em seguida, descobrir quanto de CaO é necessário.

Resolva

(a) O íon carbonato, ânion de um ácido fraco, é básico (seções 16.2 e 16.7) e, como tal, reage com $H^+(aq)$. Se a concentração de $H^+(aq)$ é baixa, o produto principal é o íon bicarbonato, HCO_3^-. Entretanto, se a concentração de $H^+(aq)$ é alta, há formação de H_2CO_3 e sua decomposição em CO_2 e H_2O (Seção 4.3).

(b) As concentrações inicial e final de $H^+(aq)$ no lago são obtidas a partir de seus valores de pH:

$$H^+_{\text{inicial}} = 10^{-5,0} = 1 \times 10^{-5}\ M$$

e

$$H^+_{\text{inicial}} = 10^{-5,0} = 1 \times 10^{-5}\ M$$

Usando o volume do lago, podemos calcular a quantidade de matéria de $H^+(aq)$ em ambos os valores de pH:

$$(1 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})(4{,}0 \times 10^9\ \text{L}) = 4 \times 10^4\ \text{mol}$$
$$(3 \times 10^{-7}\ \text{mol/L})(4{,}0 \times 10^9\ \text{L}) = 1 \times 10^3\ \text{mol}$$

Consequentemente, a variação na quantidade de $H^+(aq)$ é 4×10^4 mol $- 1 \times 10^3$ mol $\approx 4 \times 10^4$ mol.

Vamos supor que todo o ácido no lago seja completamente ionizado, de modo que somente o $H^+(aq)$ livre, que contribui para o pH, precise ser neutralizado. Precisamos neutralizar, no mínimo, essa quantidade de ácido, embora possa haver muito mais no lago.

O íon óxido do CaO é muito básico (Seção 16.5). Na reação de neutralização, um mol de O^{2-} reage com 2 mols de H^+ para formar H_2O. Portanto, 4×10^4 mol de H^+ requer:

$$(4 \times 10^4\ \text{mol}\ H^+)\left(\frac{1\ \text{mol de CaO}}{2\ \text{mols de}\ H^+}\right)\left(\frac{56{,}1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol de CaO}}\right)$$
$$= 1 \times 10^6\ \text{g CaO}$$

Isso representa pouco mais de uma tonelada de CaO. Essa quantidade não seria muito onerosa, porque CaO é uma base barata, sendo vendida por menos de 100 dólares a tonelada, quando comprada em grandes volumes. Entretanto, essa quantidade de CaO é a mínima necessária porque é bem provável que existam ácidos fracos na água que também precisem ser neutralizados.

Esse procedimento de tratamento com cal tem sido usado para ajustar o pH de alguns lagos pequenos à faixa necessária para a sobrevivência dos peixes. O lago do exemplo teria aproximadamente $\frac{1}{2}$ milha de comprimento e largura, com profundidade média de 20 pés.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

ATMOSFERA DA TERRA (SEÇÃO 18.1) Nesta seção, examinamos as propriedades físicas e químicas da atmosfera da Terra. As complexas variações de temperatura na atmosfera dão origem a quatro regiões, cada qual com propriedades características. A mais baixa delas, a **troposfera**, estende-se da superfície até uma altitude aproximada de 12 km. Acima da troposfera, por ordem crescente de altitude, estão a **estratosfera**, a mesosfera e a termosfera. Nos limites mais externos da atmosfera, apenas as espécies químicas mais simples podem sobreviver ao bombardeamento de partículas altamente energéticas e da radiação solar. A massa molecular média da atmosfera em altas elevações é mais baixa que a da superfície terrestre, porque átomos e moléculas mais leves difundem para cima. Isso também ocorre por causa da **fotodissociação**, que representa a quebra de ligações nas moléculas causada pela absorção de luz. A absorção de radiação também pode levar à formação de íons por **fotoionização**.

ATIVIDADES HUMANAS E ATMOSFERA TERRESTRE (SEÇÃO 18.2) O ozônio é produzido na atmosfera mais externa, a partir da reação do oxigênio atômico com o O_2. O ozônio é decomposto pela absorção de um fóton ou pela reação com espécies ativas, como o Cl. Os **clorofluorcarbonetos** podem sofrer fotodissociação na estratosfera, introduzindo cloro atômico, que é capaz de destruir cataliticamente o ozônio. Uma redução marcante no nível de ozônio na atmosfera externa teria sérias consequências adversas, pois a camada de ozônio filtra determinados comprimentos de onda de luz ultravioleta que não são removidos por outro componente atmosférico. Na troposfera, a química de componentes atmosféricos em traço é de fundamental importância. Muitos desses componentes secundários são poluentes. O dióxido de enxofre é um dos exemplos mais nocivos e predominantes, ele é oxidado no ar para formar trióxido de enxofre, que, ao se dissolver em água, forma ácido sulfúrico. Os óxidos de enxofre são os principais contribuintes da **chuva ácida**. Um método para prevenir o escape de SO_2 das operações industriais é fazê-lo reagir com CaO para formar sulfito de cálcio ($CaSO_3$).

O ***smog* fotoquímico** é uma mistura complexa em que os óxidos de nitrogênio e o ozônio desempenham papéis importantes. Os componentes do *smog* são gerados principalmente nos motores de automóveis, e o seu controle consiste em grande parte na regulação das emissões veiculares.

Dióxido de carbono e vapor d'água são os principais componentes da atmosfera que absorvem fortemente a radiação infravermelha. CO_2 e H_2O são, portanto, cruciais na manutenção da temperatura da Terra. As concentrações de CO_2 e outros **gases de efeito estufa** na atmosfera são, portanto, importantes na determinação do clima no mundo inteiro. Como resultado da combustão extensiva de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), o nível de dióxido de carbono na atmosfera tem crescido regularmente.

ÁGUA EXISTENTE NA TERRA (SEÇÃO 18.3) A água da Terra concentra-se, em grande parte, em oceanos e mares, somente uma pequena fração é constituída de água doce. A água do mar contém aproximadamente 3,5% em massa de sais dissolvidos e **salinidade** (gramas de sais secos por 1 kg de água do mar) de 35. A densidade e a salinidade da água do mar variam conforme a profundidade. Considerando que a maior parte da água do mar está nos oceanos, poderá vir a ser necessário recuperar água doce da água salgada. O ciclo global da água envolve variações contínuas de fases.

ATIVIDADES HUMANAS E QUALIDADE DA ÁGUA (SEÇÃO 18.4) A água doce contém muitas substâncias dissolvidas, inclusive o oxigênio que é necessário para peixes e outros organismos aquáticos. As substâncias decompostas por bactérias são chamadas **biodegradáveis**. Em virtude de a oxidação de substâncias biodegradáveis por bactérias aeróbicas consumir o oxigênio dissolvido, essas substâncias são chamadas de rejeitos que necessitam de oxigênio. A presença de uma quantidade excessiva desse tipo de rejeito na água pode exaurir o oxigênio dissolvido, levando à mortandade dos peixes e à produção de fortes odores. Nutrientes vegetais podem contribuir para o problema pelo estímulo do crescimento de plantas que se tornam rejeitos e que consomem oxigênio durante a sua decomposição. **Dessalinização** significa a remoção dos sais dissolvidos da água do mar, ou das águas salobras, para torná-la adequada ao consumo humano. A dessalinização pode ser efetuada por destilação ou por **osmose reversa**.

A água disponível de fontes de água doce pode demandar tratamento antes que possa ser usada nos lares. As várias etapas que costumam ser aplicadas no tratamento municipal de água incluem filtração grossa, sedimentação, filtração com areia, aeração, esterilização e, às vezes, abrandamento.

O abastecimento de água pode ser afetado pela prática do *fracking*, no qual a água carregada com areia e uma variedade de produtos químicos é bombeada a alta pressão em formações rochosas para liberar gás natural e outros materiais derivados de petróleo.

QUÍMICA VERDE (SEÇÃO 18.5) A iniciativa da **química verde** promove o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos compatíveis com a saúde humana e que preservam o ambiente. As áreas em que os princípios da química verde podem operar para melhorar a qualidade ambiental incluem escolhas de solventes e reagentes para reações químicas, desenvolvimento de processos alternativos e melhoramentos nos sistemas e nas práticas existentes.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Descrever as regiões da atmosfera da Terra em termos de como a temperatura varia conforme a altitude (Seção 18.1).
- Descrever a composição da atmosfera em termos dos principais componentes do ar seco ao nível do mar (Seção 18.1).
- Calcular as concentrações de gases em partes por milhão (ppm) (Seção 18.1).
- Descrever os processos de fotodissociação e fotoionização, e o seu papel na atmosfera externa (Seção 18.1).
- Usar energias de ligação e de ionização para calcular a frequência mínima ou o comprimento de onda máximo necessários para provocar fotodissociação e fotoionização (Seção 18.1).
- Explicar de que modo o ozônio age na atmosfera para filtrar a radiação solar de comprimentos de onda mais curtos (Seção 18.1).
- Explicar de que maneira os clorofluorcarbonetos (CFC) causam destruição da camada de ozônio (Seção 18.2).
- Descrever as origens e o comportamento de óxidos de enxofre e de nitrogênio como poluentes atmosféricos, incluindo a geração de chuva ácida e o *smog* fotoquímico (Seção 18.2).
- Descrever de que forma a água e o dióxido de carbono causam aumento na temperatura atmosférica próximo à superfície da Terra (Seção 18.2).
- Descrever o ciclo global da água (Seção 18.3).
- Explicar o conceito de salinidade da água e descrever o processo de osmose reversa como um meio de dessalinização (Seção 18.4).
- Listar os principais cátions, ânions e gases presentes em águas naturais e descrever a relação entre oxigênio dissolvido e qualidade da água (Seção 18.4).
- Listar as principais etapas envolvidas no tratamento de água para usos domésticos (Seção 18.4).
- Descrever o processo de *fracking* e citar seus potenciais efeitos ambientais adversos (Seção 18.4).
- Descrever os principais objetivos da química verde (Seção 18.5).
- Comparar reações e decidir qual delas é mais ecológica (Seção 18.5).

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

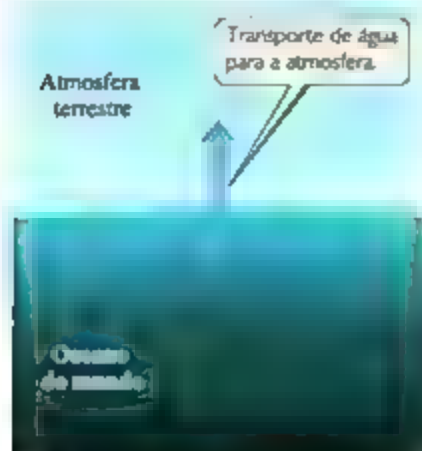
18.1 A 273 K e 1 atm de pressão, 1 mol de um gás ideal ocupa 22,4 L (Seção 10.4). **(a)** Com base na Figura 18.1, verifique se uma amostra de 1 mol da atmosfera no meio da estratosfera ocuparia um volume maior ou menor que 22,4 L. **(b)** Ainda observando a Figura 18.1, vemos que a temperatura é mais baixa a 85 km de altitude do que a 50 km. Isso significa que um mol de um gás ideal ocuparia menos volume a 85 km do que a 50 km? Explique. **(c)** Em que partes da atmosfera pode-se esperar que os gases tenham um comportamento mais ideal (ignorando quaisquer reações fotoquímicas)? [Seção 18.1]

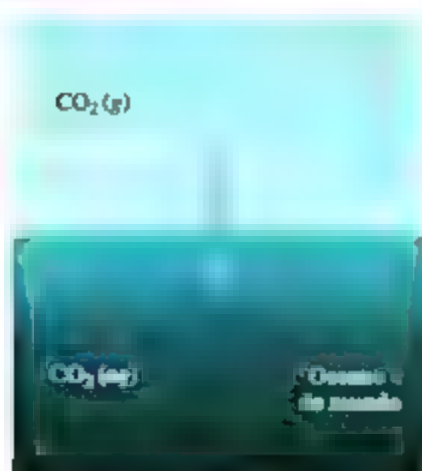
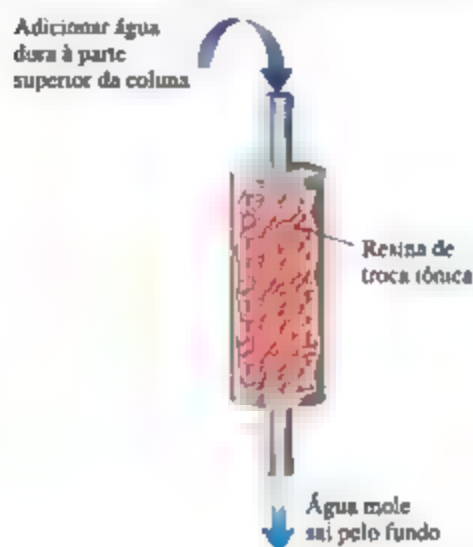
18.2 Moléculas na atmosfera externa tendem a conter ligações duplas e triplas, em vez de ligações simples. Sugira uma explicação. [Seção 18.1]

18.3 A figura a seguir mostra as três regiões mais baixas da atmosfera terrestre. **(a)** Nomeie cada uma e indique as altitudes aproximadas em que os limites ocorrem. **(b)** Em qual região o ozônio é um poluente? Em qual região ele filtra radiação solar UV? **(c)** Em qual região a radiação infravermelha proveniente da superfície da Terra é refletida mais fortemente? **(d)** Uma aurora boreal é resultante da excitação de átomos e moléculas na atmosfera a 55–95 km acima da superfície da Terra. Quais regiões na figura estão envolvidas em uma aurora boreal? **(e)** Compare as alterações nas concentrações relativas de vapor d'água e dióxido de carbono com a elevação crescente nessas três regiões.

18.4 Você está trabalhando com uma artista que foi contratada para fazer uma escultura para uma grande cidade do leste dos Estados Unidos. A artista está pensando em qual material usar para fazer a escultura porque soube que a chuva ácida nessa região poderia destruir sua obra ao longo do

tempo. Você coleta amostras de granito, mármore, bronze e outros materiais e deixa-os ao ar livre por um longo período na cidade. Periodicamente, você examina a aparência e mede a massa das amostras. (a) Quais observações levariam você a concluir que um ou mais dos materiais são adequados à escultura? (b) Qual processo químico (ou um conjunto deles) é o mais provavelmente responsável por quaisquer mudanças observadas nos materiais? [Seção 18.2]

18.5 De onde vem a energia para evaporar os 425.000 km^3 estimados de água que anualmente deixam os oceanos, como ilustrado a seguir? [Seção 18.3]

18.6 Descreva as propriedades que distinguem mais claramente água salgada, água doce e águas subterrâneas. [Seção 18.3]

18.7 Descreva quais mudanças ocorrem quando o CO_2 interage com o oceano do mundo, como ilustrado a seguir. [Seção 18.3]

18.8 O quadro a seguir representa uma coluna de troca iônica, em que água contendo íons "duros", como Ca^{2+}, é adicionada ao topo da coluna, e água com íons "macios", como o Na^+, sai pelo fundo. Explique o que está acontecendo na coluna. [Seção 18.4]

18.9 Da análise da Figura 18.22, descreva as várias maneiras em que a operação de *fracking* poderia levar à contaminação ambiental. [Seção 18.4]

18.10 Um mistério na ciência ambiental é o desequilíbrio no "orçamento de dióxido de carbono". Considerando apenas as atividades humanas, cientistas estimam que 1,6 bilhão de toneladas métricas de CO_2 é adicionado à atmosfera por ano, em virtude do desmatamento (plantas usam CO_2, assim, menos plantas precisarão de menos CO_2, deixando mais da substância na atmosfera). Outros 5,5 bilhões de toneladas por ano entram na atmosfera por causa da queima de combustíveis fósseis. Estima-se ainda (novamente considerando somente as atividades humanas) que a atmosfera, na realidade, absorve cerca de 3,3 bilhões de toneladas desse CO_2 por ano, enquanto os oceanos incorporam 2 bilhões de toneladas por ano, deixando cerca de 1,8 bilhão de toneladas de CO_2 não computado. Assume-se que esse CO_2 "em falta" seja absorvido pela "terra". O que você acha que pode estar acontecendo? [Seções 18.1–18.3]

ATMOSFERA TERRESTRE (SEÇÃO 18.1)

18.11 (a) Qual é a base primária para a divisão da atmosfera em diferentes regiões? (b) Dê o nome das regiões atmosféricas, indicando o intervalo de altitude para cada uma.

18.12 (a) De que modo os limites entre as regiões da atmosfera são determinados? (b) Explique por que a estratosfera, que tem cerca de 35 km de espessura, possui massa total menor que a troposfera, que apresenta aproximadamente 12 km de espessura.

18.13 A poluição do ar na área metropolitana da Cidade do México está entre as piores do mundo. A medição de concentração de ozônio na cidade tem sido de 441 ppb (0,441 ppm). A uma altitude de 7.400 pés, sua pressão atmosférica é de apenas 0,67 atm. **(a)** Calcule a pressão parcial de ozônio a 441 ppb se a pressão atmosférica for 0,67 atm. **(b)** Quantas moléculas de ozônio existem em 1,0 L de ar na Cidade do México? Assuma $T = 25$ °C.

18.14 Com base nos dados da Tabela 18.1, calcule as pressões parciais de dióxido de carbono e argônio, quando a pressão atmosférica total for 1,05 bar.

18.15 Em 2006, a concentração média de monóxido de carbono no ar de uma cidade de Ohio foi de 3,5 ppm. Calcule o número de moléculas de CO em 1,0 L desse ar, à pressão de 759 torr e à temperatura de 22 °C.

18.16 **(a)** Com base nos dados da Tabela 18.1, qual é a concentração de neônio na atmosfera em ppm? **(b)** Qual é a concentração de neônio na atmosfera em moléculas por litro, supondo uma pressão atmosférica de 730 torr e temperatura de 296 K?

18.17 A energia de dissociação de uma ligação carbono–bromo costuma ser cerca de 210 kJ/mol. **(a)** Qual é o comprimento de onda máximo de fótons que pode dissociar a ligação C–Br? **(b)** Qual tipo de radiação eletromagnética — ultravioleta, visível ou infravermelha — corresponde ao comprimento de onda calculado no item (a)?

18.18 Em CF_3Cl, a energia de dissociação da ligação C–Cl é 339 kJ/mol. Em CCl_4, a energia é 293 kJ/mol. Fótons de qual intervalo de comprimento de onda podem causar a ruptura da ligação C–Cl de uma molécula, mas não da outra?

18.19 **(a)** Explique a diferença entre *fotodissociação* e *fotoionização*. **(b)** Considere as exigências de energia desses dois processos para explicar por que a fotodissociação do oxigênio é mais importante do que a fotoionização desse mesmo elemento a altitudes abaixo de 90 km.

18.20 Por que a fotodissociação de N_2 na atmosfera é um processo relativamente sem importância comparado à fotodissociação de O_2.

ATIVIDADES HUMANAS E ATMOSFERA TERRESTRE (SEÇÃO 18.2)

18.21 As reações envolvidas na destruição do ozônio envolvem mudanças no estado de oxidação dos átomos de O? Explique.

18.22 Qual das seguintes reações na estratosfera pode causar aumento de temperatura nessa parte da atmosfera?

(a) $O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3^*(g)$

(b) $O_3^*(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g)$

(c) $O_2(g) + h\nu \longrightarrow 2O(g)$

(d) $O(g) + N_2(g) \longrightarrow NO(g) + N(g)$

(e) Todas as alternativas anteriores

18.23 **(a)** Qual é a diferença entre clorofluorcarbonetos (CFC) e hidrofluorcarbonetos? **(b)** Por que os hidrofluorcarbonetos são potencialmente menos prejudiciais à camada de ozônio do que os CFC?

18.24 Desenhe a estrutura de Lewis para o clorofluorcarboneto CFC-11, $CFCl_3$. Quais são as características químicas dessa substância que permitem esgotar efetivamente a camada de ozônio?

18.25 **(a)** Por que o flúor presente nos clorofluorcarbonetos não está envolvido na diminuição da camada de ozônio? **(b)** Quais são as formas químicas nas quais o cloro existe na estratosfera após a quebra da ligação carbono–cloro?

18.26 Você esperaria que a substância $CFBr_3$ fosse eficiente em diminuir a camada de ozônio, supondo que ela esteja presente na estratosfera? Justifique sua resposta.

18.27 Para cada um dos seguintes gases, faça uma lista de possíveis fontes naturais de ocorrência conhecidas: **(a)** CH_4, **(b)** SO_2, **(c)** NO.

18.28 Por que a água da chuva é naturalmente ácida, mesmo na ausência de gases poluentes como SO_2?

18.29 **(a)** Escreva uma equação química que explique de que modo ocorre o ataque da chuva ácida sobre o calcário, $CaCO_3$. **(b)** Se uma escultura de calcário fosse tratada para formar uma superfície de sulfato de cálcio, isso ajudaria a diminuir os efeitos da chuva ácida? Justifique sua resposta.

18.30 A primeira etapa na corrosão do ferro na atmosfera é a oxidação a Fe^{2+}. **(a)** Escreva uma equação balanceada para mostrar a reação do ferro com a chuva ácida. **(b)** Você esperaria que o mesmo tipo de reação ocorresse com uma superfície de prata? Justifique sua resposta.

18.31 Os combustíveis para automóveis à base de álcool levam à produção de formaldeído (CH_2O) nos gases de exaustão. Os formaldeídos sofrem fotodissociação, que contribui para o *smog* fotoquímico:

$$CH_2O + h\nu \longrightarrow CHO + H$$

O comprimento de onda de luz máximo que pode provocar essa reação é 335 nm. **(a)** Em qual parte do espectro eletromagnético esse comprimento de onda de luz é encontrado? **(b)** Qual é a força máxima de uma ligação, em kJ/mol, que pode ser quebrada pela absorção de um fóton de luz de 335 nm? **(c)** Compare a sua resposta para o item (b) com o valor apropriado da Tabela 8.4. O que você pode concluir sobre a energia de ligação C–H no formaldeído? **(d)** Escreva a reação de

dissociação do formaldeído, mostrando as estruturas de Lewis.

18.32 Uma reação importante na formação do *smog* fotoquímico é a fotodissociação de NO_2:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

O máximo comprimento de onda de luz que pode provocar essa reação é 420 nm. **(a)** Em qual porção do espectro eletromagnético esse comprimento de onda de luz é encontrado? **(b)** Qual é a energia máxima de uma ligação, em kJ/mol, que pode ser rompida pela absorção de um fóton de luz de 420 nm? **(c)** Escreva a reação de dissociação, mostrando as estruturas de Lewis.

18.33 Explique por que as concentrações de CO_2 na atmosfera afetam a quantidade de energia que sai da Terra, mas não a quantidade de energia que vem do Sol.

18.34 **(a)** Com relação à absorção de energia radiante, o que distingue um gás de efeito estufa de outro que não provoca tal efeito? **(b)** CH_4 é um gás que provoca efeito estufa, mas N_2 não. Como a estrutura molecular de CH_4 poderia explicar por que ele é um gás de efeito estufa?

ÁGUA EXISTENTE NA TERRA (SEÇÃO 18.3)

18.35 Qual será a quantidade de matéria de Na^+ em uma solução de NaCl com salinidade de 5,6 se a solução tiver uma densidade de 1,03 g/mL?

18.36 O fósforo está presente na água do mar a 0,07 ppm em massa. Se o fósforo está presente como di-hidrogenofosfato, $H_2PO_4^-$, calcule a concentração em quantidade de matéria de fosfato correspondente na água do mar.

18.37 A entalpia de evaporação da água é 40,67 kJ/mol. A luz solar que atinge a superfície da Terra fornece 168 W por metro quadrado (1 W = 1 watt = 1 J/s). **(a)** Assumindo que a evaporação da água se deve somente à entrada de energia solar, calcule quantos gramas de água poderiam ser evaporados de um trecho de 1,00 m^2 de oceano ao longo de 12 horas. **(b)** A capacidade calorífica específica da água líquida é de 4,184 J/g °C. Se a temperatura inicial de superfície de um trecho de 1,00 m^2 de oceano for de 26 °C, qual será a sua temperatura final após a exposição à luz solar por 12 horas, assumindo que não haja mudanças de fases e que a luz solar penetre de modo uniforme a uma profundidade de 10,0 cm?

[18.38] A entalpia de fusão da água é 6,01 kJ/mol. A luz solar que atinge a superfície da Terra fornece 168 W por m^2 (1 W = 1 watt = 1 J/s). **(a)** Assumindo que o derretimento do gelo deve-se apenas à entrada de energia solar, calcule quantos gramas de gelo poderiam ser derretidos de um trecho de 1,00 m^2 de gelo ao longo de 12 horas. **(b)** A capacidade calorífica específica do gelo é de 2,032 J/g °C. Se a temperatura inicial de um trecho de 1,00 m^2 de gelo for −5,0 °C, qual será sua temperatura final após a exposição à luz solar por 12 horas, assumindo que não haja mudanças de fases e que a luz solar penetre de modo uniforme a uma profundidade de 1,00 cm?

18.39 A primeira etapa de recuperação do magnésio da água do mar é a precipitação de $Mg(OH)_2$ com CaO:

$$Mg^{2+}(aq) + CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$$

Qual é a massa de CaO necessária para precipitar 1.000 lb de $Mg(OH)_2$?

18.40 Ouro é encontrado na água do mar em níveis muito baixos, cerca de 0,05 ppb em massa. Assumindo que o ouro valha cerca de US$ 1.300 por onça troy, quantos litros de água do mar seriam necessários processar para obter US$ 1.000.000 em ouro? Suponha que a densidade da água do mar seja 1,03 g/mL e que o seu processo de recuperação de ouro tenha 50% de eficiência.

18.41 **(a)** O que é *lençol freático*? **(b)** O que é um *aquífero*?

18.42 O Aquífero Ogallala, descrito no quadro *Olhando de perto*, na Seção 18.3, fornece 82% da água potável disponibilizada às pessoas que vivem na região, embora mais de 75% da água bombeada dele seja para irrigação. As retiradas para essa atividade são de aproximadamente 18 bilhões de galões por dia. **(a)** Assumindo que 2% da chuva que cai sobre uma área de 600.000 km^2 reabasteçam o aquífero, qual precipitação média anual seria necessária para repor a água retirada para irrigação? **(b)** Qual processo explica a presença de arsênio em água de poço?

ATIVIDADES HUMANAS E QUALIDADE DA ÁGUA (SEÇÃO 18.4)

18.43 Suponha que alguém deseje usar a osmose reversa para reduzir o teor de sal da água salobra, com uma concentração total de sal de 0,22 *M* para um valor de 0,01 *M*, tornando-a potável para consumo humano. Qual é a pressão mínima necessária a ser aplicada nos permeadores (Figura 18.19) para atingir esse objetivo, supondo que a operação ocorra a 298 K? (*Dica*: consulte a Seção 13.5.)

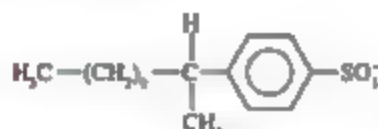
18.44 Suponha que um aparelho de osmose reversa opere na água do mar, cujas concentrações de íons constituintes estão relacionadas na Tabela

18.5, e que a água dessalinizada que sai tenha uma concentração em quantidade de matéria de aproximadamente 0,02 *M*. Qual é a pressão mínima que deve ser aplicada por uma bomba manual a 297 K para fazer com que ocorra a osmose reversa? (*Dica*: consulte a Seção 13.5.)

18.45 Relacione os produtos comuns formados quando um material orgânico, constituído de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, se decompõe (**a**) sob condições aeróbicas, e (**b**) sob condições anaeróbicas.

18.46 (**a**) Explique por que a concentração de oxigênio dissolvido em água doce é um indicador importante da qualidade da água. (**b**) Encontre dados gráficos no texto que demonstrem variações na solubilidade do gás, de acordo com a temperatura, e estime com dois algarismos significativos a percentagem de solubilidade do O_2 em água a 30 °C, em comparação a 20 °C. Como esses dados se relacionam com a qualidade de águas naturais?

18.47 O ânion orgânico

$$H_3C-(CH_2)_9-C(H)(CH_3)-C_6H_4-SO_3^-$$

é encontrado na maioria dos detergentes. Suponha que o ânion passe pela seguinte decomposição aeróbica:

$$2\,C_{18}H_{29}SO_3^-(aq) + 51\,O_2(aq) \longrightarrow 36\,CO_2(aq) + 28\,H_2O(l) + 2\,H^+(aq) + 2\,SO_4^{2-}(aq)$$

Qual é a massa total de O_2 necessária para biodegradar 10,0 g dessa substância?

18.48 A média diária de massa de O_2 consumida pela descarga de esgoto nos Estados Unidos é 59 g por pessoa. Em um dia, quantos litros de água com 9 ppm de O_2 são exauridos em 50% de oxigênio por uma população de 1.200.000 pessoas?

18.49 Íons magnésio são removidos no tratamento de água por adição de cal apagada, $Ca(OH)_2$. Escreva a equação química balanceada para descrever o que ocorre nesse processo.

18.50 (**a**) Qual das seguintes espécies iônicas poderia ser responsável pela dureza de um suprimento de água: Ca^{2+}; K^+; Mg^{2+}; Fe^{2+}; Na^+? (**b**) Quais propriedades de um íon determinam se ele contribuirá para a dureza da água?

18.51 No processo de cal sodada, que já foi utilizado em larga escala no amaciamento de água em sistemas municipais de abastecimento nos Estados Unidos, adiciona-se hidróxido de cálcio preparado a partir de cal e carbonato de sódio para precipitar Ca^{2+} como $CaCO_3(s)$ e Mg^{2+} como $Mg(OH)_2(s)$:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$
$$Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow MgOH_2(aq)$$

Qual quantidade de matéria de $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 deveria ser adicionada para amaciar 1.200 L de água em que

$$[Ca^{2+}] = 5{,}0 \times 10^{-4}\,M \quad e$$
$$[Mg^{2+}] = 7{,}0 \times 10^{-4}\,M?$$

18.52 A concentração de Ca^{2+} em determinado suprimento de água é $5{,}7 \times 10^{-3}$ *M*. A concentração de íon bicarbonato, HCO_3^-, na mesma água é $1{,}7 \times 10^{-3}$ *M*. Qual massa de $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 deve ser adicionada a $5{,}0 \times 10^7$ L dessa água para reduzir o nível de Ca^{2+} para 20% do seu nível original?

18.53 O sulfato ferroso ($FeSO_4$) é usado com frequência como coagulante na purificação da água. O sal de ferro(II) é dissolvido na água que será purificada e, a seguir, oxidado no estado de ferro(III) pelo oxigênio dissolvido, quando forma $Fe(OH)_3$ gelatinoso, supondo que o pH esteja acima de aproximadamente 6. Escreva a equação química balanceada para a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido, e para a formação de $Fe(OH)_3(s)$ pela reação de $Fe^{3+}(aq)$ com $HCO_3^-(aq)$.

18.54 Quais propriedades tornam uma substância um bom coagulante para purificação de água?

18.55 (**a**) O que são *trialogenometanos* (THM)? (**b**) Escreva as estruturas de Lewis de dois exemplos de THM.

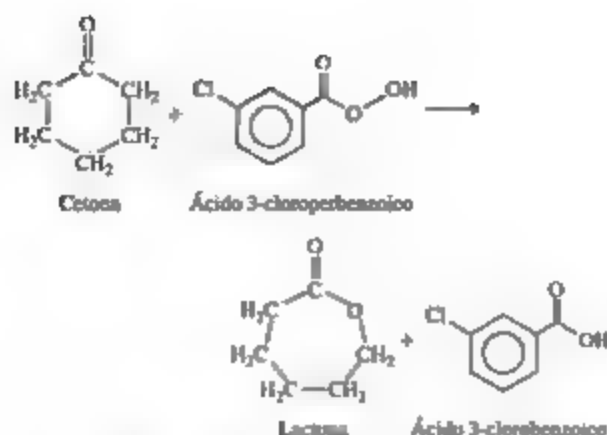
18.56 (**a**) Suponha que testes de um sistema municipal de abastecimento de água revelem a presença de íon bromato, BrO_3^-. Quais são as prováveis origens desse íon? (**b**) O íon bromato é um agente oxidante ou redutor? Escreva uma equação química para a reação de íon bromato com íon hiponitrito.

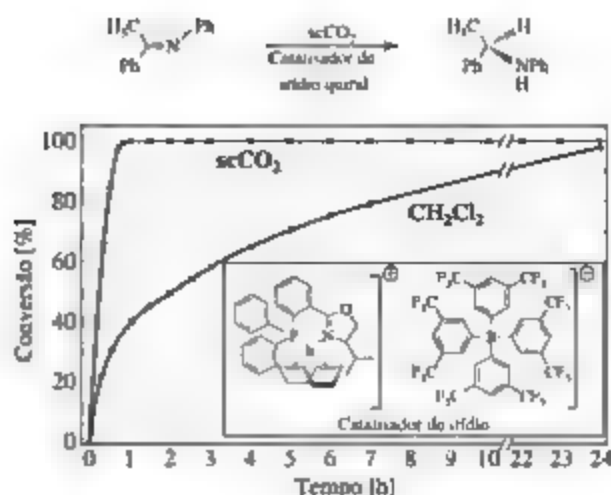
QUÍMICA VERDE (SEÇÃO 18.6)

18.57 Segundo um dos princípios da química verde, é recomendável usar o mínimo possível de etapas na produção de novas substâncias químicas. De que maneira a adoção dessa regra promove os objetivos da química verde? Como esse princípio se relaciona com a eficiência energética?

18.58 Discuta de que modo os catalisadores podem tornar os processos energeticamente mais eficientes.

18.59 Uma reação de conversão de cetonas a lactonas, chamada reação de Baeyer–Villiger,

Cetona + Ácido 3-cloroperbenzoico ⟶ Lactona + Ácido 3-clorobenzoico

é usada na fabricação de plásticos e medicamentos. Entretanto, o ácido 3-cloroperbenzoico é sensível ao impacto e propenso a explosão, além de ser um produto residual. Um processo alternativo em desenvolvimento usa o peróxido de hidrogênio e um catalisador, que consiste em estanho depositado em um suporte sólido. O catalisador é recuperado rapidamente da mistura da reação. (a) Na sua opinião, qual seria o outro produto da oxidação da cetona à lactona pelo peróxido de hidrogênio? (b) Que princípios da química verde são abordados pelo uso do processo proposto?

18.60 A reação de hidrogenação mostrada a seguir foi realizada com um catalisador de irídio, tanto em CO_2 supercrítico ($scCO_2$) quanto no solvente clorado CH_2Cl_2. Os dados cinéticos da reação em ambos os solventes são traçados no gráfico. Em que aspectos o uso de $scCO_2$ é um bom exemplo de reação de química verde?

18.61 Nos três casos a seguir, qual escolha é a mais ecológica em cada situação? Explique. (a) Benzeno como solvente ou água como solvente. (b) A temperatura da reação é de 500 K, ou 1.000 K. (c) Cloreto de sódio ou clorofórmio ($CHCl_3$) como um produto secundário.

18.62 Nos três casos a seguir, qual é a escolha mais ecológica em um processo químico? Explique. (a) Uma reação que pode ser executada em 350 K por 12 horas sem um catalisador ou uma que pode ser executada em 300 K por 1 hora com um catalisador reutilizável. (b) Um reagente para a reação que pode ser obtido de cascas de milho ou um que é obtido do petróleo. (c) Um processo que não gera produtos secundários ou um em que os produtos secundários são reciclados para outro processo.

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

18.63 Um amigo encontrou os termos a seguir em um jornal e quer uma explicação: (a) chuva ácida, (b) gás do efeito estufa, (c) *smog* fotoquímico, (d) diminuição do ozônio. Dê uma breve explicação aos termos e identifique um ou dois produtos químicos associados a cada um.

18.64 Suponha que a atmosfera de outro planeta consista em 17% de Kr, 38% de CH_4 e 45% de O_2. Qual é a massa molar média na superfície? Qual é a massa molar a uma altitude na qual todo o O_2 está fotodissociado?

18.65 Se, em média, a molécula de O_3 "vive" apenas de 100 a 200 segundos na estratosfera antes de sofrer dissociação, como O_3 pode oferecer qualquer proteção contra a radiação ultravioleta?

18.66 Mostre como as equações 18.7 e 18.9 podem ser somadas para resultar na Equação 18.10

18.67 Quais propriedades tornam os CFC ideais para diversas aplicações comerciais, mas também um problema de longo prazo na estratosfera?

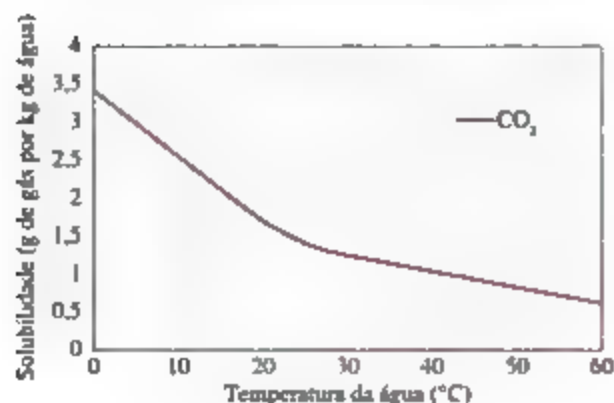
18.68 *Halons* são fluorocarbonetos que contêm bromo, como $CBrF_3$, e são amplamente utilizados como agentes espumantes para extintores de incêndio. Assim como os CFC, os halons são muito pouco reativos e, em última instância, podem difundir-se para a estratosfera. (a) Com base nos dados da Tabela 8.4, pode-se esperar que a fotodissociação dos átomos de Br ocorra na estratosfera? (b) Proponha um mecanismo pelo qual a presença de halons na estratosfera possa levar à diminuição do ozônio estratosférico.

18.69 (a) Qual é a diferença entre um CFC e um HFC? (b) Estima-se que o tempo de vida dos HFC na estratosfera seja de 2 a 7 anos. Por que esse número é significativo? (c) Por que os HFC foram usados para substituir os CFC? (d) Qual é a grande desvantagem dos HFC como substitutos dos CFC?

18.70 Com base no princípio de Le Châtelier, explique por que a constante de equilíbrio para a formação de NO, a partir de N_2 e O_2, aumenta com a elevação da temperatura, enquanto a constante de equilíbrio para a formação de NO_2 a partir de NO e O_2 diminui com a elevação da temperatura.

18.71 O gás natural consiste basicamente em metano, $CH_4(g)$. (a) Escreva uma equação química balanceada para a combustão completa do metano, com o objetivo de produzir $CO_2(g)$ como o único produto contendo carbono. (b) Escreva uma equação química balanceada para a combustão incompleta do metano, a fim de produzir $CO(g)$ como o único produto contendo carbono. (c) A 25 °C e 1 atm de pressão, qual é a quantidade mínima de ar seco necessária para a combustão de 1,0 L de $CH_4(g)$ completamente em $CO_2(g)$?

18.72 Estima-se que a erupção do vulcão Monte Pinatubo resultou na injeção de 20 milhões de toneladas de SO_2 na atmosfera. A maior parte desse SO_2 sofreu oxidação para SO_3, que reage com água na atmosfera para formar um aerossol. (a) Escreva as equações químicas para os processos que levam à formação do aerossol. (b) Os aerossóis causaram uma queda de 0,5 a 0,6 °C na temperatura da superfície no hemisfério norte. Qual é o mecanismo pelo qual isso ocorre? (c) Os aerossóis de sulfato, como são chamados, também provocam perda de ozônio da estratosfera. Como isso pode ocorrer?

18.73 Uma das possíveis consequências do aquecimento global é um aumento na temperatura da água do oceano. Os oceanos servem como uma 'pia' para o CO_2 ao dissolver grandes quantidades dele. (a) A figura a seguir mostra a solubilidade de CO_2 na água em função da temperatura. Nesse aspecto, o CO_2 comporta-se mais ou menos como outros gases? (b) Quais são as implicações dessa figura para a questão da mudança climática?

18.74 A energia solar que atinge a Terra produz, em média, 168 watts por m^2. A energia irradiada da superfície terrestre produz cerca de 390 watts por m^2. Ao comparar esses números, pode-se esperar que o planeta esfrie rapidamente, mas não é isso que ocorre. Por que não?

18.75 A energia solar que atinge a Terra todos os dias produz, em média, 168 watts por m^2. O pico de consumo de energia elétrica em Nova York é de 12.000 MW. Considerando que a atual tecnologia para conversão de energia solar tem eficiência aproximada de 10%, a luz solar deve ser coletada de uma área de quantos m^2 para fornecer essa potência de pico? (Para fins de comparação, a área total da cidade de Nova York é de 830 km^2.)

18.76 Escreva equações químicas balanceadas para cada uma das seguintes reações: (a) A molécula de óxido nítrico sofre fotodissociação na atmosfera externa. (b) A molécula de óxido nítrico sofre fotoionização na atmosfera externa. (c) O óxido nítrico sofre oxidação pelo ozônio na estratosfera. (d) O dióxido de nitrogênio dissolve-se em água para formar ácido nítrico e óxido nítrico.

18.77 (a) Explique por que $Mg(OH)_2$ precipita-se quando o íon CO_3^{2-} é adicionado a uma solução contendo Mg^{2+}. (b) $Mg(OH)_2$ vai se precipitar quando 4,0 g de Na_2CO_3 forem adicionados a 1,0 L de uma solução contendo 125 ppm de Mg^{2+}?

[18.78] Recentemente, foi apontado que podem existir quantidades maiores de NO na troposfera em relação ao passado, por causa do uso massivo de compostos que contêm nitrogênio nos fertilizantes. Ao supor que NO possa vir a se difundir na estratosfera, de que modo as condições de vida na Terra poderiam ser afetadas? Com base no índice deste livro, consulte a química dos óxidos de nitrogênio. Quais caminhos químicos o NO pode seguir na troposfera?

[18.79] No momento em que se escreveu este livro, os padrões da EPA limitavam os níveis de ozônio na atmosfera em ambientes urbanos a 84 ppb. Quantos mols de ozônio haveria no ar sobre o condado de Los Angeles (área de cerca de 4.000 milhas quadradas; considere uma altura de 100 m acima do solo) se o ozônio estivesse nessa concentração?

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

18.80 Em 2006, a concentração média estimada de NO_2 no ar, nos Estados Unidos, era 0,016 ppm. **(a)** Calcule a pressão parcial de NO_2 em uma amostra desse ar quando a pressão atmosférica for 755 torr (99,1 kPa). **(b)** Quantas moléculas de NO_2 estão presentes sob essas condições a 20 °C, em um ambiente que mede 15 × 14 × 8 pés?

[18.81] Em 1986, uma usina de energia elétrica em Taylorsville, na Geórgia, queimou 8.376.726 toneladas de carvão, um recorde norte-americano na época. **(a)** Supondo que o carvão fosse 83% de carbono e 2,5% de enxofre, e que a combustão tivesse sido completa, calcule a quantidade produzida pela usina naquele ano em toneladas de dióxido de carbono e dióxido de enxofre. **(b)** Se 55% de SO_2 pudessem ser removidos pela reação com CaO em pó para formar $CaSO_3$, quantas toneladas de $CaSO_3$ seriam produzidas?

18.82 O suprimento de água para uma cidade do meio-oeste norte-americano contém as seguintes impurezas: areia grossa; partículas finamente divididas; íon nitrato; trialometanos, fósforo dissolvido na forma de fosfatos; cepas bacterianas potencialmente prejudiciais; substâncias orgânicas dissolvidas. Qual dos seguintes processos ou agentes (se houver algum) é eficiente na remoção de cada uma dessas impurezas: filtração em areia grossa; filtração em carvão ativado; aeração; ozonização; ou precipitação com hidróxido de alumínio?

[18.83] O *radical hidroxil*, OH, é formado a baixas altitudes pela reação dos átomos de oxigênio excitados com água:

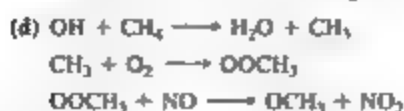
$$O^*(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2\,OH(g)$$

(a) Escreva a estrutura de Lewis para o radical hidroxil. (*Dica*: há um elétron desemparelhado.)

Uma vez produzido, o radical hidroxil é muito reativo. Explique o significado de cada uma das seguintes reações, ou séries de reações, em relação à poluição na troposfera:

(b) $OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$

(c) $OH + CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + OOH$
$OOH + NO \longrightarrow OH + NO_2$

(d) $OH + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$
$CH_3 + O_2 \longrightarrow OOCH_3$
$OOCH_3 + NO \longrightarrow OCH_3 + NO_2$

(e) A concentração de radicais hidroxil na troposfera é cerca de 2×10^6 radicais por cm^3. Essa estimativa é baseada em um método chamado espectrometria de absorção por percurso longo (LPAS), similar em princípio à medição da lei de Beer, discutida no quadro *Olhando de perto*, da Seção 14.3, exceto que o comprimento do percurso da luz na medição por LPAS é de 20 km. Por que o comprimento do caminho óptico deve ser tão grande?

(f) As reações mostradas em (d) também ilustram uma segunda característica do radical hidroxil: sua capacidade de limpar a atmosfera de determinados poluentes. Qual das reações em (d) ilustra isso?

18.84 Uma impureza em água tem coeficiente de extinção de $3{,}45 \times 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ a 280 nm, seu máximo de absorção (*Olhando de perto*, Seção 14.3). Abaixo de 50 ppb, a impureza não é um problema para a saúde humana. Dado que a maioria dos espectrômetros não pode detectar absorções inferiores a 0,0001 com boa confiabilidade, será que medir a absorvância de uma amostra de água a 280 nm é uma boa maneira de detectar concentrações de impureza acima do limite de 50 ppb?

18.85 A concentração de H_2O na estratosfera é aproximadamente 5 ppm. Ela passa por fotodissociação conforme a equação a seguir

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$$

(a) Escreva as estruturas de Lewis para os produtos e o reagente.

(b) Com base na Tabela 8.4, calcule o comprimento de onda necessário para provocar essa dissociação.

(c) Os radicais hidroxil, OH, podem reagir com ozônio, fornecendo as seguintes reações:

$$OH(g) + O_3(g) \longrightarrow HO_2(g) + O_2(g)$$
$$HO_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + O_2(g)$$

Qual reação total resulta dessas duas reações elementares? Qual é o catalisador na reação total? Justifique sua resposta.

18.86 A biorremediação é o processo pelo qual as bactérias reparam o ambiente em que vivem, em resposta, por exemplo, a um derramamento de petróleo. A eficiência das bactérias para "digerir" hidrocarbonetos depende da quantidade de oxigênio no sistema, pH, temperatura e muitos outros fatores. Em um derramamento de petróleo, os hidrocarbonetos do petróleo desaparecem com uma constante de velocidade de primeira ordem de $2 \times 10^{-6}\ s^{-1}$. Nesse ritmo, quantos dias levaria para os hidrocarbonetos serem reduzidos para 10% do seu valor inicial?

18.87 As entalpias-padrão de formação de ClO e ClO_2 são 101 e 102 kJ/mol, respectivamente. Com base nesses dados e nos dados termodinâmicos do Apêndice C, calcule a variação de entalpia total para cada etapa no seguinte ciclo catalítico:

$$ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO_2(g) + O_2(g)$$
$$ClO_2(g) + O(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$

Qual é a variação de entalpia para a reação total que resulta dessas duas etapas?

18.88 A principal razão pela qual a destilação é um método dispendioso para a purificação de água é a alta energia necessária para aquecê-la e vaporizá-la. (a) Com base na densidade, no calor específico e no calor de vaporização da água do Apêndice B, calcule a quantidade de energia necessária para vaporizar 1,00 galão de água inicialmente a 20 °C. (b) Se a energia for fornecida pela eletricidade ao custo de $ 0,085/kwh, calcule o seu custo. (c) Se a água destilada for vendida no supermercado por $ 1,26 por galão, qual percentagem do preço de venda representa o custo da energia?

[18.89] Uma reação que contribui para a diminuição do ozônio na estratosfera é a reação direta dos átomos de oxigênio com ozônio:

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$$

A 298 K, a constante de velocidade para essa reação é $4{,}8 \times 10^5\ M^{-1}\ s^{-1}$. (a) Com base nas unidades da constante de velocidade, escreva a provável lei de velocidade para essa reação. (b) Pode-se esperar que essa reação ocorra por meio de um único processo elementar? Explique. (c) Use valores de ΔH_f° vistos no Apêndice C para estimar a variação de entalpia para essa reação. Ela deve elevar ou baixar a temperatura da estratosfera?

18.90 Os dados a seguir foram coletados para a destruição de O_3 por H ($O_3 + H \longrightarrow O_2 + OH$) em concentrações muito baixas:

Teste	[O3] (M)	[H] (M)	Velocidade inicial (M/s)
1	$5{,}17 \times 10^{-33}$	$3{,}22 \times 10^{-26}$	$1{,}88 \times 10^{-14}$
2	$2{,}59 \times 10^{-33}$	$3{,}25 \times 10^{-26}$	$9{,}44 \times 10^{-15}$
3	$5{,}19 \times 10^{-33}$	$6{,}46 \times 10^{-26}$	$3{,}77 \times 10^{-14}$

(a) Escreva a lei de velocidade para a reação.

(b) Calcule a constante de velocidade.

18.91 A degradação de CF_3CH_2F (um HFC) por radicais OH na troposfera é de primeira ordem em cada reagente e possui uma constante de $k = 1{,}6 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ a 4 °C. Se as concentrações troposféricas de OH e CF_3CH_2F são $8{,}1 \times 10^5$ e $6{,}3 \times 10^8$ moléculas/cm³, respectivamente, qual é a velocidade de reação a essa temperatura em M/s?

18.92 A constante da lei de Henry para CO_2 na água a 25 °C é $3{,}1 \times 10^{-2}\ M^{-2}\ atm^{-1}$. (a) Qual será a solubilidade de CO_2 na água a essa temperatura se a solução estiver em contato com o ar a uma pressão atmosférica normal? (b) Suponha que todo esse CO_2 esteja na forma de H_2CO_3 produzido pela reação entre CO_2 e H_2O:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

Qual é o pH dessa solução?

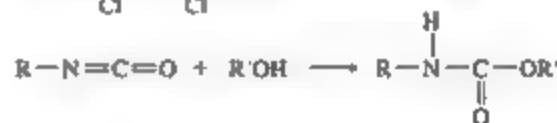
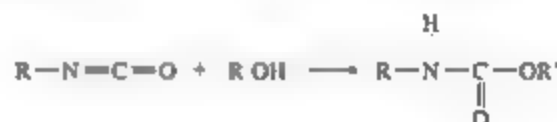
18.93 A precipitação de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-33}$) é utilizada algumas vezes para purificar água. (a) Estime o pH no qual a precipitação de $Al(OH)_3$ começará se uma massa de 5,0 lb de $Al_2(SO_4)$ for adicionada a 2.000 gal de água. (b) Aproximadamente, qual massa em libras de CaO deve ser adicionada à água para atingir esse pH?

[18.94] O valioso polímero de poliuretano resulta de uma reação de condensação de álcoois (ROH) com compostos que contêm um grupo isocianato (RNCO). Duas reações que podem gerar um monômero de uretano são mostradas a seguir:

(i) $RNH_2 + CO_2 \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O + 2\,H_2O$

$R{-}N{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow R{-}NH{-}C(=O){-}OR'$

(ii) $RNH_2 + Cl{-}C(=O){-}Cl \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O + 2\,HCl$

$R{-}N{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow R{-}NH{-}C(=O){-}OR'$

(a) Qual processo, i ou ii, é mais ecológico? Explique.

(b) Quais são a hibridização e a geometria dos átomos de carbono em cada um dos compostos contendo C em cada reação?

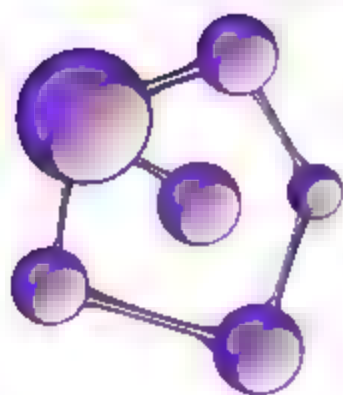
(c) Se você quisesse promover a formação do isocianato intermediário em cada reação, o que poderia fazer usando o princípio de Le Châtelier?

[illegible] O pH de uma gota de chuva é 5,6. (a) Supondo que as principais espécies na gota de chuva são $H_2CO_3(aq)$, $HCO_3^-(aq)$ e $CO_3^{2-}(aq)$, calcule as concentrações dessas espécies na gota, assumindo que a concentração total de carbonato é

$1,0 \times 10^{-5}$ *M*. Os valores apropriados de K_a são dados na Tabela 16.3. (b) Quais experiências você poderia fazer para testar a hipótese de que a chuva também contém enxofre, que contém espécies que contribuem para o seu pH? Suponha que você tenha uma grande amostra de chuva para testar.

ELABORE UM EXPERIMENTO

Nos últimos anos, houve um considerável *fracking* de poços de petróleo e gás (veja o quadro *Olhando de perto*, na Seção 18.4) em determinada área rural. Moradores da região queixaram-se de que a água nos poços residenciais que abastecem suas casas havia sido contaminada por produtos químicos associados às operações de *fracking*. Os operadores dos poços alegam que as substâncias químicas, objeto das queixas, ocorrem naturalmente, não sendo resultado das atividades de perfuração dos poços.

Descreva experiências que você poderia realizar nas águas de poços residenciais para ajudar a determinar se os contaminantes presentes são devidos às operações de *fracking*, e em que medida isso ocorre. Entre os produtos químicos de provável aplicação nesse tipo de operação estão: ácido clorídrico, cloreto de sódio, etilenoglicol, sais de borato, agentes de gelificação solúveis em água, como goma guar, ácido cítrico, metanol e outros álcoois, assim como isopropanol e metano. Assuma que você tem disponíveis as técnicas para fazer medições das concentrações dessas substâncias nos poços residenciais. Que experiências você realizaria e quais análises dos resultados conduziria em uma tentativa de descobrir se as operações de *fracking* levaram à contaminação da água desses poços? Será que simplesmente medir as concentrações de algumas ou todas essas substâncias nessa água é suficiente para resolver a questão?

19

TERMODINÂMICA QUÍMICA

A incrível organização dos sistemas vivos, que contempla desde estruturas moleculares complexas, como o nucleossomo, até células, tecidos, além de plantas e animais inteiros, é fonte inesgotável de admiração e prazer para químicos, bioquímicos, físicos e biólogos que os estudam. É necessário um certo gasto de energia para manter todos esses sistemas organizados em perfeito funcionamento. No entanto, ainda não sabemos o suficiente sobre energia para entender como funcionam os processos químicos e físicos que formam a base da vida.

Para compreender processos bioquímicos, como replicação do DNA, fotossíntese e metabolismo, é necessário fazer perguntas cada vez mais complexas e antecipar respostas que também se tornam cada vez mais complexas. Felizmente, as leis gerais que regem as reações — desde aquelas que executamos em laboratório até as que ocorrem em biologia — podem nos ajudar a entender os processos mais complicados. Duas das mais importantes perguntas que os químicos fazem quando desenvolvem e aplicam reações químicas são: "Qual é a velocidade de uma reação?" e "De que forma a reação prossegue até o equilíbrio final?". A primeira pergunta é tratada pela cinética química, que abordamos no Capítulo 14. A segunda envolve a constante de equilíbrio, foco do Capítulo 15. Vamos fazer uma rápida revisão de como esses conceitos estão relacionados.

No Capítulo 14, vimos que a velocidade de qualquer reação química é amplamente controlada por um fator relacionado à energia, isto é, a energia de ativação da reação. ∞ (Seção 14.5) De modo geral, quanto mais baixa a energia de ativação, mais rapidamente ocorrerá uma reação. No Capítulo 15, vimos que o equilíbrio químico é alcançado quando reações opostas acontecem em velocidades iguais. ∞ (Seção 15.1)

Visto que as velocidades das reações estão intimamente ligadas à energia, é lógico que o equilíbrio também deve depender dela de algum modo. Neste capítulo, veremos a inter-relação entre a energia e a magnitude de uma reação. Para tanto, estudaremos mais a fundo a *termodinâmica química*, área da química que explora as relações de energia. A termodinâmica foi abordada pela primeira vez no Capítulo 5, quando estudamos a natureza da energia, a primeira lei da termodinâmica e o conceito de entalpia. Vale lembrar que a variação de entalpia de qualquer sistema representa o calor transferido entre o sistema e a sua vizinhança durante um processo em pressão constante. ∞ (Equação 5.10)

O QUE VEREMOS

19.1 | Processos espontâneos Veremos que as mudanças que ocorrem na natureza têm um caráter direcional; ou seja, elas se movem *espontaneamente* em uma direção, mas não no sentido inverso.

19.2 | Entropia e segunda lei da termodinâmica Discutiremos a *entropia*, uma função de estado termodinâmico importante para determinar se um processo é espontâneo. De acordo com a *segunda lei da termodinâmica*, em qualquer processo espontâneo, a entropia do universo (sistema mais vizinhanças) aumenta.

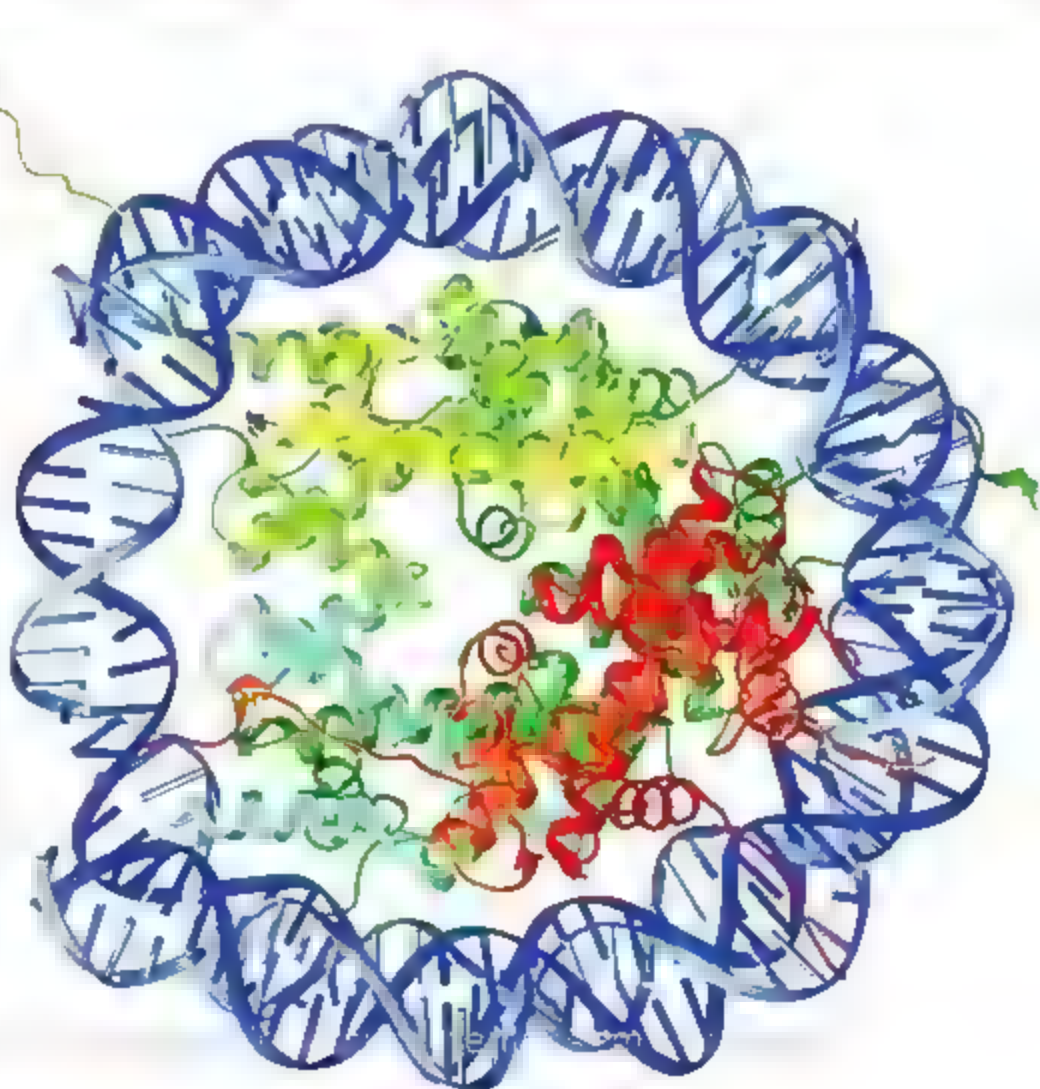
19.3 | Interpretação molecular da entropia e terceira lei da termodinâmica No nível molecular, aprenderemos que a entropia de um sistema está relacionada com número de *microestados* acessíveis. A entropia do sistema aumenta à medida que cresce a aleatoriedade do sistema. A *terceira lei da termodinâmica* diz que, em 0 K, a entropia de um sólido cristalino perfeito é igual a zero.

19.4 | Variações da entropia nas reações químicas Usando valores tabelados de *entropias molares padrão*, poderemos calcular as variações de entropias padrão para sistemas submetidos a uma reação.

19.5 | Energia livre de Gibbs Encontraremos outra função de estado termodinâmico, a *energia livre* (ou *energia livre de Gibbs*), que mede o quanto um sistema está afastado do equilíbrio. A variação na energia livre mede a quantidade máxima de trabalho útil, possível de obter a partir de um processo e nos diz em qual direção uma reação química é espontânea.

19.6 | Energia livre e temperatura Analisaremos como a relação entre variação de energia livre, variação de entalpia e variação de entropia fornece compreensão de como a temperatura afeta a espontaneidade de um processo.

19.7 | Energia livre e constante de equilíbrio Por fim, examinaremos como a variação da energia livre padrão para uma reação química pode ser usada para calcular a constante de equilíbrio da reação.

NUCLEOSSOMO No núcleo de uma célula viva, o DNA (fita externa em dupla hélice) envolve oito moléculas de proteínas (fitas espirais coloridas). Essa estrutura geral de DNA/proteína, chamada nucleossomo, é a unidade básica dos cromossomos no núcleo das células. Essas estruturas são altamente ordenadas, mas devem ser desemaranhadas para que ocorra a expressão dos genes. O empacotamento e o desempacotamento do DNA no nucleossomo implicam variações na energia do sistema.

Como abordamos no quadro *Estratégias em Química*, da Seção 5.4, a variação de entalpia que ocorre em uma reação é um importante indicador da probabilidade de ocorrência da reação. Agora, veremos que as reações envolvem variações tanto na entalpia quanto na *entropia* — outra importante grandeza termodinâmica. Lembre-se de que a entropia está relacionada com o grau de aleatoriedade de um sistema ∞ (Seção 13.1). Nossa discussão sobre entropia vai nos levar à segunda lei da termodinâmica, que fornece compreensão de por que as mudanças físicas e químicas tendem a favorecer uma direção em detrimento de outra. Por exemplo, quando deixamos cair um tijolo, ele vai ao chão, mas não esperamos que o tijolo volte espontaneamente do chão para a nossa mão. Quando acendemos uma vela, ela queima até o fim, mas não esperamos que ela se regenere espontaneamente, mesmo que tenhamos capturado todos os gases produzidos enquanto ela queimava. A termodinâmica ajuda a compreender o significado desse caráter direcional dos processos, sejam eles exotérmicos ou endotérmicos.

19.1 | PROCESSOS ESPONTÂNEOS

A primeira lei da termodinâmica afirma que a *energia é conservada*. ∞ (Seção 5.2) Em outras palavras, a energia não é criada nem destruída nos diversos processos, como a queda de um tijolo, a queima de uma vela ou a fusão de um cubo de gelo. A energia pode ser transferida de um sistema para a sua vizinhança ou convertida de uma forma a outra, mas a energia total permanece constante. No Capítulo 5, expressamos matematicamente essa lei como $\Delta E = q + w$, em que ΔE é a variação na energia interna de um sistema, q é o calor absorvido (ou liberado) pelo sistema da (ou para a) vizinhança e w é o trabalho realizado no sistema pela vizinhança, ou na vizinhança pelo sistema. ∞ (Equação 5.5) Lembre-se de que $q > 0$ significa que o sistema está ganhando calor da vizinhança e $w > 0$ indica que o sistema está ganhando trabalho da vizinhança (i.e., a vizinhança está realizando trabalho sobre o sistema).

A primeira lei nos ajuda a equilibrar a "contabilidade" entre o calor trocado entre um sistema e a sua vizinhança e o trabalho realizado por (ou sobre) um sistema. No entanto, uma vez que a energia é conservada, não podemos simplesmente usar a variação de ΔE para avaliar se o processo tende a acontecer, porque qualquer coisa que fizermos para diminuir a energia do sistema elevará a energia da vizinhança, e vice-versa. Não obstante, a experiência mostra que certos processos *sempre* acontecem, muito embora, até onde podemos observar em nosso estudo sobre processos químicos e físicos, a energia seja conservada. Por exemplo, água colocada em um congelador transforma-se em gelo e, ao tocarmos um objeto quente, o calor é transferido para nossa mão. A primeira lei garante que a energia é conservada nesses processos, mas não diz nada a respeito da direção preferida pelo processo. Além disso, as situações mencionadas ocorrem sem qualquer intervenção externa. Tais processos são conhecidos como *espontâneos*. Um **processo espontâneo** é aquele que acontece por conta própria, sem qualquer assistência externa.

Um processo espontâneo ocorre apenas em uma única direção, e o inverso de qualquer processo espontâneo é sempre *não espontâneo*. Por exemplo, se você derrubar um ovo sobre uma superfície dura, ele vai cair e quebrar com o impacto (**Figura 19.1**). Agora, imagine que você assista a um vídeo em que um ovo quebrado levanta do chão e se recompõe, chegando à mão de alguém. Você concluiria que o vídeo está sendo rodado de trás para a frente, pois sabe que ovos quebrados atuam dessa forma, ou seja, não se erguem nem se recompõem sozinhos, como em um passe de mágica! A queda e a quebra de um ovo

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Será que a energia potencial dos ovos varia durante esse processo?

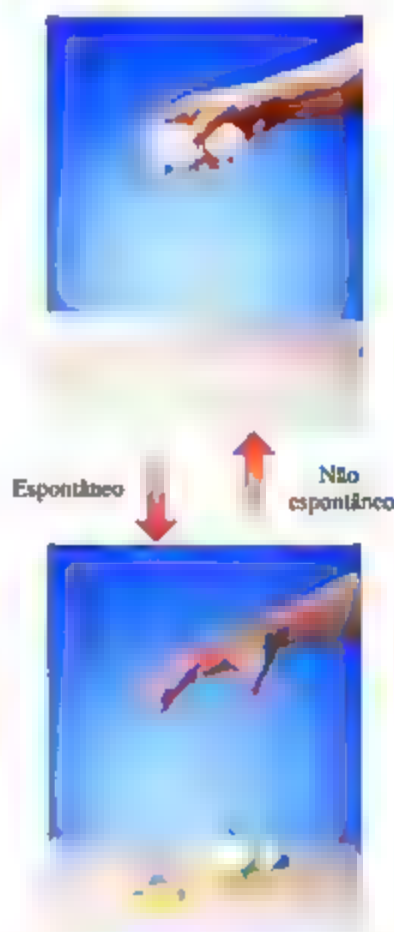



Figura 19.1 Um processo espontâneo!

são espontâneas. O processo inverso *não é* espontâneo, ainda que a energia seja conservada em ambos os processos (Quadro *Estratégias em Química*, Seção 5.4).

Abordamos diversos processos espontâneos e não espontâneos durante o nosso estudo de química até o momento. Por exemplo, um gás se expande espontaneamente no vácuo (**Figura 19.2**), mas o processo inverso não acontece, em que o gás retrocede totalmente para um dos frascos. Em outras palavras, a expansão do gás é espontânea, mas o processo inverso não é. De modo geral, *os processos que são espontâneos em uma direção não são espontâneos na direção oposta.*

Condições experimentais, como temperatura e pressão, costumam ser importantes para determinar se um processo é espontâneo. Todos nós conhecemos situações em que um processo direto é espontâneo a uma dada temperatura, mas o processo inverso é espontâneo em outra temperatura. Vamos pensar, por exemplo, na fusão do gelo. À pressão atmosférica, quando a temperatura ambiente é superior a 0 °C, o gelo derrete espontaneamente, enquanto o processo inverso — quando a água se transforma em gelo — não é espontâneo. Entretanto, quando a temperatura do ambiente é inferior a 0 °C, o oposto é verdadeiro: a água em estado líquido transforma-se em gelo espontaneamente, mas o processo inverso não (**Figura 19.3**).

O que acontece em $T = 0$ °C, o ponto de fusão normal da água, quando o recipiente da Figura 19.3 contém água e gelo? No ponto de fusão normal de uma substância, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio. (Seção 11.6) A essa temperatura, as duas fases se convertem entre si à mesma velocidade e não há nenhuma orientação preferencial para o processo.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se o frasco B fosse menor que o A, a pressão final após o registro ser aberto seria superior, igual ou inferior a 0,5 atm?

Figura 19.2 Expansão de um gás em um espaço evacuado é um processo espontâneo. O processo inverso — as moléculas de gás inicialmente distribuídas de modo uniforme em dois frascos deslocam-se todas para um frasco — não é espontâneo.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em que direção esse processo é exotérmico?

Figura 19.3 Espontaneidade pode depender da temperatura. Em $T > 0$ °C, o gelo derrete espontaneamente e se transforma em água líquida. Em $T < 0$ °C, o processo inverso, de congelamento da água em gelo, é espontâneo. Em $T = 0$ °C, ambos os estados estão em equilíbrio.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.1

Identificando processos espontâneos

Determine se os seguintes processos são espontâneos como descritos, espontâneos no sentido inverso, ou estão em equilíbrio. (a) Água a 40 °C esquenta, quando um pedaço de metal aquecido a 150 °C é adicionado a ela. (b) Água em temperatura ambiente decompõe-se em $H_2(g)$ e $O_2(g)$. (c) O vapor de benzeno, $C_6H_6(g)$, a uma pressão de 1 atm, é condensado em benzeno líquido no ponto de ebulição normal do benzeno, 80,1 °C.

SOLUÇÃO

Analise Deve-se avaliar se cada processo ocorre espontaneamente no sentido indicado, no sentido inverso ou em nenhum sentido.

Planeje Precisamos verificar se cada processo é compatível com a nossa experiência sobre a direção natural dos acontecimentos ou se esperamos que o processo inverso ocorra.

Resolva (a) Esse processo é espontâneo. Quando dois objetos em diferentes temperaturas são colocados em contato, o calor é transferido do mais quente para o mais frio. ∞∞ (Seção 5.1) Assim, o calor é transferido do metal quente para a água mais fria. Após o metal e a água atingirem a mesma temperatura (equilíbrio térmico), a temperatura final vai girar em torno das temperaturas iniciais do metal e da água. (b) A experiência nos diz que esse processo não é espontâneo — certamente, nunca vimos gás de hidrogênio e oxigênio borbulhando espontaneamente da água! Em vez disso, o processo *inverso* — a reação de H_2 e O_2 para formar água — é espontâneo. (c) O ponto de ebulição normal é a temperatura na qual o vapor com uma pressão de 1 atm está em equilíbrio com o líquido. Dessa forma, essa é uma situação de equilíbrio. Se a temperatura fosse inferior a 80,1 °C, a condensação seria espontânea.

Para praticar: exercício 1

O processo de oxidar ferro para produzir óxido de ferro (III) (ferrugem) é espontâneo. Quais destas afirmações sobre esse processo são verdadeiras? (a) A redução do óxido de ferro (III) para ferro também é espontânea. (b) Uma vez que o processo é espontâneo, a oxidação do ferro deve ser rápida. (c) A oxidação do ferro é endotérmica. (d) Obtém-se equilíbrio em um sistema fechado quando a taxa de oxidação de ferro é igual à taxa de redução do óxido de ferro (III). (e) A energia do universo é reduzida quando o ferro é oxidado em ferrugem.

Para praticar: exercício 2

À pressão de 1 atm, $CO_2(s)$ sublima a −78 °C. Esse processo é espontâneo a −100 °C e 1 atm de pressão?

O simples fato de um processo ser espontâneo não significa necessariamente que ele vá ocorrer a uma velocidade perceptível. Uma reação química será espontânea se ocorrer por vontade própria, independentemente de sua velocidade. Uma reação espontânea pode ser muito rápida, como no caso da neutralização ácido–base, ou muito lenta, como na oxidação do ferro. A termodinâmica revela a *direção* e a *extensão* de uma reação, mas não diz nada sobre a *velocidade*; esta faz parte do domínio da cinética.

Reflita

Se um processo não é espontâneo, isso significa que ele pode não ocorrer sob qualquer circunstância?

BUSCANDO UM CRITÉRIO DE ESPONTANEIDADE

Uma bola de gude que rola em uma inclinação ou um tijolo que cai da mão, por exemplo, perde energia potencial. A perda de alguma forma de energia é uma característica comum da variação espontânea em sistemas mecânicos. Na década de 1870, Marcellin Berthelot (1827–1907) sugeriu que a direção de variações espontâneas em sistemas químicos é determinada pela perda de energia. Segundo ele, todas as variações químicas e físicas espontâneas são exotérmicas. Não é difícil, porém, encontrar exceções para essa generalização. Por exemplo, o derretimento do gelo à temperatura ambiente é espontâneo e endotérmico. De modo análogo, muitos processos espontâneos de dissolução, como o de NH_4NO_3, são endotérmicos, como verificamos na Seção 13.1. Podemos concluir que, embora a maioria das reações espontâneas seja exotérmica, existem também algumas endotérmicas. Sem dúvida, deve haver outro fator para determinar a direção natural dos processos.

Para entender melhor o motivo de determinados processos serem espontâneos, precisamos examinar mais atentamente como o estado de um sistema pode variar. Lembre-se, conforme a Seção 5.2, de que grandezas como temperatura, energia interna e entalpia são *funções de estado*, ou seja, propriedades que definem o estado e não dependem do modo com que o sistema chegou a um determinado estado. Por outro lado, o calor transferido entre o sistema e as vizinhanças (q), bem como o trabalho realizado pelo sistema (w) ou nele, *não* são funções de estado — esses valores dependem do caminho tomado de um estado para outro. O segredo para compreender o conceito de espontaneidade é entender as diferenças nos caminhos percorridos entre os estados.

PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

Em 1824, um engenheiro francês de 28 anos de idade chamado Sadi Carnot (1796–1832) publicou uma análise dos fatores que determinam a eficiência com que um motor a vapor pode converter calor em trabalho. Carnot analisou como seria um *motor ideal*, aquele com a maior eficiência possível. Ele observou que *é* impossível converter totalmente o teor de energia de um combustível em trabalho porque uma quantidade significativa de calor é sempre perdida para a vizinhança. A análise de Carnot sugeriu como construir motores melhores e mais eficientes, representando um dos estudos precursores da disciplina de termodinâmica.

Um motor ideal opera sob um conjunto ideal de condições em que todos os processos são reversíveis. Um **processo reversível** é o meio específico pelo qual um sistema muda de estado. Nesse tipo de processo, a variação ocorre de forma que o sistema e a sua vizinhança podem ser restaurados no estado original *exatamente* pela reversão da variação. Em outras palavras, podemos reverter a variação no sistema para a sua condição inicial, sem variação global no sistema ou na vizinhança. Por outro lado, um **processo irreversível** não pode ser simplesmente revertido para restaurar os estados originais do seu sistema e da sua vizinhança. Carnot descobriu que a quantidade de trabalho que podemos extrair de qualquer processo depende da maneira como ele foi conduzido. O engenheiro concluiu que *uma variação reversível produz a quantidade máxima de trabalho que pode ser realizado por um sistema na sua vizinhança.*

Reflita

Suponha que você tenha um sistema composto somente por água, sendo que o recipiente e tudo o mais compõem a vizinhança. Considere um processo em que a água passa, primeiro, por evaporação e, depois, volta a se condensar em seu recipiente original. Esse processo de duas etapas é necessariamente reversível?

Agora, vamos examinar alguns aspectos dos processos reversíveis e irreversíveis, em primeiro lugar, no que diz respeito à transferência de calor. Quando dois objetos com temperaturas diferentes entram em contato, o calor flui espontaneamente do mais quente para o mais frio. Visto que é impossível fazer o calor fluir no sentido oposto, do objeto mais frio para o mais quente, o fluxo de calor é um processo irreversível. Diante desses fatos, podemos imaginar quaisquer condições sob as quais a transferência de calor poderia se tornar reversível?

Para responder a essa pergunta, devemos considerar as diferenças de temperatura que são infinitesimalmente pequenas, em oposição às diferenças de temperatura discretas, com as quais estamos familiarizados. Por exemplo, imagine um sistema e a sua vizinhança essencialmente com a mesma temperatura, com apenas uma diferença infinitesimal de temperatura δT entre eles (**Figura 19.4**). Se a vizinhança estiver na temperatura T e o sistema na temperatura infinitesimalmente maior $T + \delta T$, então, uma quantidade infinitesimal de calor fluirá do sistema para a vizinhança. Podemos inverter a direção do fluxo de calor, provocando uma mudança infinitesimal de temperatura na direção oposta, baixando a temperatura do sistema em $T - \delta T$. Agora, a direção do calor flui da vizinhança para o sistema. ***Processos reversíveis são aqueles que mudam de direção sempre que uma variação infinitesimal ocorre em alguma propriedade do sistema.****

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se o fluxo de calor que entra ou sai de um sistema deve ser reversível, o que deve ser verdadeiro sobre δT?

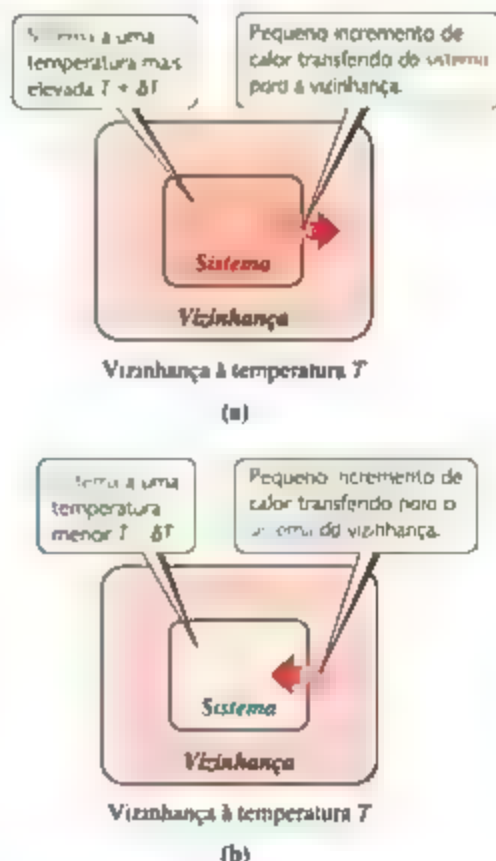



Figura 19.4 Fluxo reversível de calor. O calor pode fluir de modo reversível entre um sistema e sua vizinhança somente se ambos apresentarem uma diferença infinitesimalmente pequena na temperatura δT. **(a)** O aumento da temperatura do sistema em δT faz com que o calor flua do sistema mais quente para a vizinhança mais fria. **(b)** A redução da temperatura do sistema em δT faz com que o calor flua da vizinhança mais quente para o sistema mais frio.

* Para um processo ser verdadeiramente reversível, as quantidades de calor devem ser infinitesimalmente pequenas e a transferência de calor deve ocorrer muito lentamente, assim, nenhum processo que possamos observar será verdadeiramente reversível. A noção de quantidades infinitesimais está relacionada aos infinitésimos que você deve ter estudado em um curso de cálculo.

Agora, vamos analisar outro exemplo: a expansão de um gás ideal à temperatura constante (processo chamado **isotérmico**). Na montagem de um cilindro e um pistão, mostrada na **Figura 19.5**, quando a separação é removida, o gás expande-se espontaneamente para preencher o espaço evacuado. Podemos determinar se essa expansão isotérmica é reversível ou irreversível? Uma vez que o gás está se expandindo contra o vácuo sem nenhuma pressão externa, ele não realiza trabalho *P–V* sobre a sua vizinhança. ∞ (Seção 5.3) Assim, para efeito de expansão, $w = 0$. Podemos usar o pistão para comprimir o gás de volta ao seu estado original, mas, para isso, é necessário que a vizinhança realize trabalho no sistema, ou seja, $w > 0$ para a compressão. Em outras palavras, o caminho para restaurar o sistema ao estado original precisa de um valor de w diferente (e, pela primeira lei da termodinâmica, um valor diferente de q) daquele do caminho pelo qual o sistema sofreu variação primeiro. O fato de não poder seguir o mesmo caminho para restaurar o sistema ao estado original indica que o processo é irreversível.

De que modo uma expansão isotérmica de um gás ideal poderia ser *reversível*? Esse processo pode ocorrer somente se, inicialmente, quando o gás estiver confinado à metade do cilindro, a pressão externa que atua sobre o pistão equilibrar na medida exata a pressão exercida pelo gás no pistão. Se a pressão externa for reduzida muito lentamente, o pistão será movido para fora, permitindo que a pressão do gás confinado se ajuste para manter o equilíbrio de pressão. Esse processo infinitesimalmente lento, no qual a pressão externa e a pressão interna estão sempre em equilíbrio, é reversível. Se revertermos o processo e comprimirmos o gás com a mesma lentidão, poderemos retornar o gás ao volume original. Além disso, o ciclo completo de expansão e compressão nesse processo hipotético ocorre sem qualquer variação líquida na vizinhança.

Visto que os processos reais podem, na melhor das hipóteses, apenas aproximar-se da variação infinitesimalmente lenta, associada aos processos reversíveis, todos os processos reais são irreversíveis. Além disso, o inverso de qualquer processo espontâneo é um processo não espontâneo, de modo que só pode ocorrer caso a vizinhança realize trabalho sobre o sistema. Assim, *qualquer processo espontâneo é irreversível*. Mesmo que retornemos o sistema à condição original, a vizinhança terá mudado.

19.2 | ENTROPIA E SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Sabendo que qualquer processo espontâneo é irreversível, podemos fazer previsões sobre a espontaneidade de um processo desconhecido? Para compreender a espontaneidade, devemos examinar a grandeza termodinâmica chamada **entropia**, mencionada pela primeira vez na Seção 13.1. De modo geral, a entropia está associada ao grau de *aleatoriedade* em um sistema, ou ao grau em que a energia é distribuída entre os vários movimentos das moléculas do sistema. Nesta seção, vamos estudar de que maneira as variações de entropia estão relacionadas à transferência de calor e à temperatura. Nossa análise vai nos levar a uma declaração aprofundada sobre a espontaneidade conhecida como a segunda lei da termodinâmica.

RELAÇÃO ENTRE ENTROPIA E CALOR

A entropia, S, de um sistema é uma função de estado assim como a energia interna, E, e a entalpia, H. Tal como acontece com essas outras grandezas, o valor de S é uma característica do estado de um sistema. ∞ (Seção 5.2) Dessa forma, a variação na entropia, ΔS, de um sistema depende apenas dos seus estados inicial e final e não do caminho percorrido de um estado para o outro:

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} \qquad [19.1]$$

No caso especial de um processo isotérmico, ΔS é igual ao calor que seria transferido caso o processo fosse reversível, q_{rev}, dividido pela temperatura absoluta em que o processo ocorre:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{(constante } T\text{)} \qquad [19.2]$$

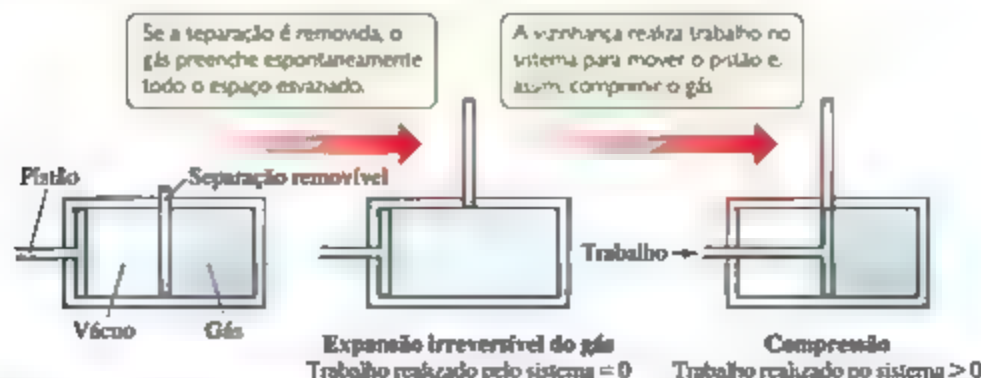



Figura 19.5 Um processo irreversível. Inicialmente, um gás ideal é confinado à metade direita de um cilindro. Quando a separação é removida, o gás se expande espontaneamente para preencher todo o cilindro. Nenhum trabalho é realizado pelo sistema durante essa expansão. Usar o pistão para comprimir o gás de volta ao estado original requer que a vizinhança realize trabalho no sistema.

Embora muitos caminhos possam levar o sistema de um estado para o outro, somente um deles está associado a um processo reversível. Assim, o valor de q_{rev} é definido exclusivamente para quaisquer dois estados do sistema. Visto que *S* é uma função de estado, podemos usar a Equação 19.2 para calcular ΔS para *qualquer* processo isotérmico entre os estados, e não apenas o reversível.

Reflita

Como *S* pode ser uma função de estado quando ΔS depende de *q*, que não é uma função de estado?

ΔS PARA MUDANÇAS DE FASE

A fusão de uma substância em seu ponto de fusão e a vaporização de uma substância em seu ponto de ebulição são processos isotérmicos. (Seção 11.4) Considere o derretimento do gelo. À pressão de 1 atm, gelo e água no estado líquido estão em equilíbrio a 0 °C. Imagine fundir 1 mol de gelo a 0 °C, 1 atm para formar 1 mol de água líquida a 0 °C, 1 atm. Podemos realizar essa alteração adicionando o calor ao sistema a partir da vizinhança: $q = \Delta H_{fusão}$, em que $\Delta H_{fusão}$ é o calor de fusão. Agora, imagine adicionar calor muito lentamente, elevando a temperatura da vizinhança infinitesimalmente acima de 0 °C. Quando a variação ocorre dessa forma, o processo é reversível porque podemos invertê-lo ao remover muito lentamente a mesma quantidade de calor, $\Delta H_{fusão}$, do sistema, usando a vizinhança imediata que está infinitesimalmente abaixo de 0 °C. Assim, $q_{rev} = \Delta H_{fusão}$ para a fusão de gelo em T = 0 °C = 273 K.

A entalpia de fusão para H_2O é $\Delta H_{fusão}$ = 6,01 kJ/mol (um valor positivo porque a fusão é um processo endotérmico). Assim, podemos usar a Equação 19.2 para calcular $\Delta S_{fusão}$ para a fusão de 1 mol de gelo a 273 K:

$$\Delta S_{fusão} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{fusão}}{T}$$

$$= \frac{(1 \text{ mol})(6{,}01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = 22{,}0 \text{ J/K}$$

Note que (1) devemos usar a temperatura absoluta na Equação 19.2, e (2) as unidades para ΔS, J/K, são energia dividida pela temperatura absoluta, como se pode ser deduzido a partir da Equação 19.2.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.2

Cálculo de ΔS para uma mudança de fase

O elemento mercúrio é um líquido prateado à temperatura ambiente. O seu ponto de congelamento normal é −38,9 °C e a sua entalpia molar de fusão é $\Delta H_{fusão}$ = 2,29 kJ/mol. Qual a variação de entropia do sistema quando 50,0 g de Hg(*l*) é congelado no ponto de congelamento normal?

SOLUÇÃO

Analise Em primeiro lugar, admitimos que o congelamento é um processo *exotérmico*; isso significa que o calor é transferido do sistema para a vizinhança e $q < 0$. Visto que o congelamento é o processo inverso da fusão, a variação de entalpia que acompanha o congelamento de 1 mol de Hg é $-\Delta H_{fusão}$ = −2,29 kJ/mol.

Planeje Podemos usar $-\Delta H_{fusão}$ e a massa atômica de Hg para calcular *q* para o congelamento de 50,0 g de Hg. Então, usamos esse valor de *q* como q_{rev} na Equação 19.2 para determinar ΔS para o sistema.

Resolva Para *q*, temos

$$q = (50{,}0 \text{ g de Hg})\left(\frac{1 \text{ mol de Hg}}{200{,}59 \text{ g de Hg}}\right)\left(\frac{-2{,}29 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de Hg}}\right)\left(\frac{1\,000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right)$$

$$= -571 \text{ J}$$

Antes de aplicar a Equação 19.2, devemos converter o valor dado em Celsius para kelvins:

$$-38{,}9 \text{ °C} = (-38{,}9 + 273{,}15) \text{ K} = 234{,}3 \text{ K}$$

Agora, podemos calcular o valor de ΔS_{sis}:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-571 \text{ J}}{234{,}3 \text{ K}} = -2{,}44 \text{ J/K}$$

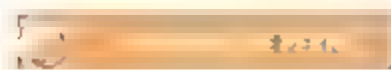
Confira A variação de entropia é negativa porque o nosso valor de q_{rev} é negativo, fato que deve ocorrer porque o calor flui para fora do sistema nesse processo exotérmico.

Comentário Esse procedimento pode ser usado para calcular ΔS para outras mudanças de fase isotérmicas, como a vaporização de um líquido em seu ponto de ebulição.

Para praticar: exercício 1

Todas as mudanças de fase exotérmicas têm um valor negativo para a variação de entropia do sistema? **(a)** Sim, porque o calor transferido do sistema tem sinal negativo. **(b)** Sim, porque a temperatura cai durante a transição de fase. **(c)** Não, porque a variação de entropia depende do sinal do calor transferido para o sistema ou a partir dele. **(d)** Não, porque o calor transferido para o sistema tem sinal positivo. **(e)** Mais de uma das respostas anteriores estão corretas.

Para praticar: exercício 2

O ponto de ebulição normal do etanol, C_2H_5OH, é 78,3 °C e a sua entalpia molar de vaporização é 38,56 kJ/mol. Qual é a variação de entropia no sistema quando 68,3 g de $C_2H_5OH(g)$ a 1 atm de pressão são condensados no ponto de ebulição normal?

VARIAÇÃO DE ENTROPIA QUANDO OCORRE A EXPANSÃO ISOTÉRMICA DE UM GÁS

De modo geral, a entropia de todo e qualquer sistema aumenta à medida que ele se torna mais aleatório ou espalhado. Assim, esperamos que a expansão espontânea de um gás resulte em um aumento da entropia. Para saber como calcular esse aumento, pense na expansão de um gás ideal, inicialmente confinado por um pistão, como na parte mais à direita da Figura 19.5. Imagine que permitimos que o gás seja submetido a uma expansão isotérmica reversível, reduzindo infinitesimalmente a pressão externa no pistão. O trabalho realizado na vizinhança pela expansão reversível do sistema contra o pistão pode ser calculado algebricamente (não demonstramos a derivação):

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nessa equação, n é a quantidade de matéria, em mols, de gás; R, a constante do gás ideal (Seção 10.4); T, a temperatura absoluta; V_1, o volume inicial; e V_2, o volume final. Note que, se $V_2 > V_1$, como deve estar em nossa expansão, então $w_{rev} < 0$. Isso significa que a expansão do gás realiza trabalho na vizinhança.

Uma característica de um gás ideal é que a sua energia interna depende apenas da temperatura e não da pressão. Assim, quando um gás ideal expande isotermicamente, $\Delta E = 0$. Visto que $\Delta E = q_{rev} + w_{rev} = 0$, vemos que $q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln(V_2/V_1)$. Em seguida, ao aplicar a Equação 19.2, podemos calcular a variação de entropia no sistema:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad [19.3]$$

Vamos calcular a variação de entropia de 1,00 L de um gás ideal, à pressão de 1,00 atm e temperatura de 0 °C, que se expande para 2,00 L. Pela equação do gás ideal, podemos calcular a quantidade de matéria em 1,00 L de um gás ideal a 1,00 atm e 0 °C, como fizemos no Capítulo 10:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1{,}00 \text{ atm})(1{,}00 \text{ L})}{(0{,}08206 \text{ L-atm/mol-K})(273 \text{ K})} = 4{,}46 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

A constante do gás, R, também pode ser expressa como 8,314 J/mol-K (Tabela 10.2), e esse é o valor que devemos usar na Equação 19.3, porque queremos que a resposta seja expressa em termos de J, em vez de L-atm. Dessa forma, para a expansão do gás de 1,00 L para 2,00 L, temos

$$\Delta S_{sis} = (4{,}46 \times 10^{-2} \text{ mol})\left(8{,}314 \frac{\text{J}}{\text{mol-K}}\right)\left(\ln \frac{2{,}00 \text{ L}}{1{,}00 \text{ L}}\right)$$
$$= 0{,}26 \text{ J/K}$$

Na Seção 19.3, veremos que esse aumento na entropia ocorre em razão da expansão e é uma medida do aumento da aleatoriedade das moléculas.

Exercícios relacionados: 19.29, 19.30, 19.106

SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A principal ideia da primeira lei da termodinâmica é que a energia é conservada em qualquer processo. (Seção 5.2) Será que a entropia em um processo espontâneo também é conservada da mesma forma que a energia?

Vamos tentar responder a essa questão calculando a variação de entropia de um sistema e da sua vizinhança, com base em um sistema de 1 mol de gelo (aproximadamente o tamanho de um cubo de gelo) derretendo na palma da mão, que faz parte da vizinhança. O processo não é reversível porque o sistema e a vizinhança estão em diferentes temperaturas. No entanto, uma vez que ΔS é uma função de estado, seu valor não varia, independentemente de o processo ser reversível ou não. Calculamos a variação de entropia do sistema pouco antes do *Exercício resolvido 19.2*

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(6{,}01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{273 \text{ K}} = 22{,}0 \text{ J/K}$$

A vizinhança imediatamente em contato com o gelo é a mão, que assumimos estar à temperatura do corpo, 37 °C = 310 K. A quantidade de calor perdida pela mão é $-6{,}01 \times 10^3$ J/mol, que equivale em magnitude à quantidade de calor ganho pelo gelo, mas tem sinal oposto. Assim, a variação de entropia da vizinhança é

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{(1 \text{ mol})(-6{,}01 \times 10^3 \text{ J/mol})}{310 \text{ K}}$$
$$= -19{,}4 \text{ J/K}$$

Podemos considerar que tudo no universo representa o sistema de interesse ou a sua vizinhança. Portanto, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$. Assim, a variação global de entropia do universo é positiva no exemplo:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$$
$$= (22{,}0 \text{ J/K}) + (-19{,}4 \text{ J/K}) = 2{,}6 \text{ J/K}$$

Se a temperatura da vizinhança não fosse 310 K, mas sim um valor infinitesimalmente maior que 273 K, a fusão seria reversível, em vez de irreversível. Nesse caso, a variação de entropia da vizinhança equivaleria a −22,0 J/K e ΔS_{univ} seria igual a zero.

Em geral, todo processo irreversível resulta em um aumento da entropia do universo, enquanto qualquer

processo reversível não resulta em nenhuma variação na entropia do universo. Essa afirmação é conhecida como a **segunda lei da termodinâmica**, que pode ser expressa em termos de uma das seguintes fórmulas:

$$\textit{Processo reversível: } \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = 0$$

$$\textit{Processo irreversível: } \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0 \quad [19.4]$$

Visto que os processos espontâneos são irreversíveis, podemos dizer que *a entropia do universo aumenta em qualquer processo espontâneo*. Essa profunda generalização é uma outra maneira de expressar a segunda lei da termodinâmica.

Reflita

A oxidação do ferro é espontânea e acompanhada por uma redução na entropia do sistema (ferro e oxigênio). O que podemos concluir sobre a variação de entropia da vizinhança?

A segunda lei da termodinâmica revela o caráter essencial das variações espontâneas, estar sempre acompanhada por um aumento da entropia do universo. Podemos usar esse critério para prever se determinado processo é espontâneo ou não. No entanto, antes de verificar como isso é feito, vamos constatar que é útil explorar a entropia de uma perspectiva molecular.

Antes de continuarmos, vamos falar um pouco sobre notação: durante a maior parte do restante deste capítulo, vamos nos concentrar nos sistemas, em vez de na vizinhança. Para simplificar a notação, vamos nos referir à variação de entropia do sistema como ΔS, em vez de explicitamente indicar ΔS_{sis}.

19.3 | INTERPRETAÇÃO MOLECULAR DA ENTROPIA E TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Como químicos, estamos interessados em moléculas. O que a entropia tem a ver com elas e com as suas transformações? Qual propriedade molecular a entropia reflete? Ludwig Boltzmann (1844–1906) deu outro significado conceitual à noção de entropia; para compreender sua contribuição, precisamos examinar as formas pelas quais podemos interpretá-la no nível molecular.

EXPANSÃO DE UM GÁS NO NÍVEL MOLECULAR

Ao discutir a Figura 19.2, analisamos a expansão de um gás no vácuo como um processo espontâneo. Agora entendemos que se trata de um processo irreversível e que a entropia do universo aumenta durante a expansão. Como podemos explicar a espontaneidade desse processo no nível molecular? Temos uma noção do que torna essa expansão espontânea, imaginando o gás como um conjunto de partículas em movimento constante, como fizemos na discussão da teoria cinético-molecular dos gases. ∞∞ (Seção 10.7) Quando o registro da Figura 19.2 é aberto, podemos ver a expansão do gás como o resultado final de suas moléculas, que se deslocam aleatoriamente por um volume maior.

Vamos analisar essa ideia com mais detalhes observando duas moléculas de gás enquanto se movem. Antes da abertura do registro, ambas estão confinadas do lado esquerdo do frasco, como mostrado na **Figura 19.6(a)**. Depois que o registro é aberto, elas se movem aleatoriamente por todo o dispositivo. Conforme a Figura 19.6(b), existem quatro arranjos possíveis para as duas moléculas assim que ambos os frascos são disponibilizados. Por causa do movimento aleatório das moléculas, cada um desses quatro arranjos é igualmente provável. Agora, observe que apenas um dos arranjos corresponde à situação de antes da abertura do registro: ambas as moléculas no frasco da esquerda.

A Figura 19.6(b) mostra que, com ambos os frascos disponíveis para as moléculas, a probabilidade de a molécula vermelha estar no recipiente à esquerda é dois em quatro (parte superior direita e inferior esquerda), enquanto a probabilidade de a molécula azul estar no recipiente à esquerda é a mesma (parte superior esquerda e inferior esquerda). Como a probabilidade de cada molécula estar no frasco esquerdo é 2/4 = 1/2, a probabilidade de *ambas* estarem lá é $(1/2)^2 = 1/4$. Se aplicarmos essa análise às *três* moléculas de gás, descobriremos que a probabilidade de que todas elas estejam no frasco esquerdo ao mesmo tempo é de $(1/2)^3 = 1/8$.

(a)
As duas moléculas estão coloridas de vermelho e azul para serem rastreadas.

(b)
Quatro possíveis arranjos (microestados) quando o registro é aberto.

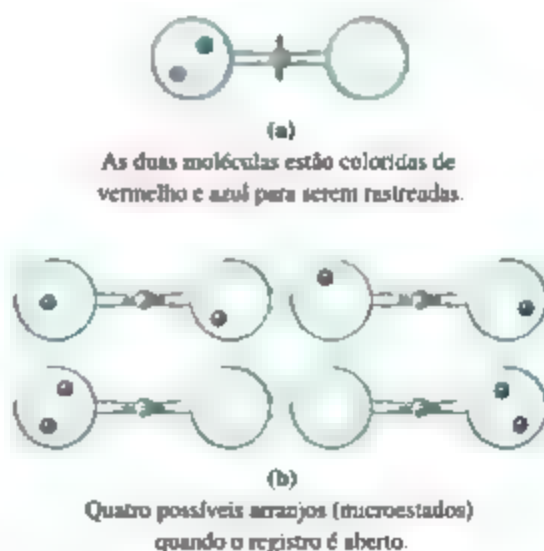



Figura 19.6 Possíveis arranjos de duas moléculas de gás em dois frascos. **(a)** Antes da abertura do registro, ambas as moléculas estão no frasco esquerdo. **(b)** Após a abertura do registro, existem quatro arranjos possíveis das duas moléculas.

Agora, vamos analisar um *mol* de gás. A probabilidade de todas as moléculas estarem no frasco esquerdo ao mesmo tempo é $(1/2)^N$, em que $N = 6{,}02 \times 10^{23}$. Trata-se de um número infinitamente pequeno! Assim, essencialmente não há nenhuma probabilidade de todas as moléculas de gás estarem no recipiente esquerdo ao mesmo tempo. Essa análise do comportamento microscópico das moléculas de gás leva ao comportamento macroscópico esperado: o gás expande espontaneamente para preencher tanto o frasco esquerdo quanto o direito e não volta de forma espontânea ao recipiente esquerdo.

Esse ponto de vista molecular da expansão do gás mostra a tendência das moléculas de "se espalharem" entre os diferentes arranjos que podem assumir. Antes da abertura do registro, existe apenas uma distribuição possível: todas as moléculas no frasco esquerdo. Quando o registro é aberto, o arranjo em que todas as moléculas estão no recipiente esquerdo é apenas um de um número extremamente grande de arranjos possíveis. Os mais prováveis são aqueles nos quais existem basicamente números iguais de moléculas em cada frasco. Quando o gás se espalha por todo o frasco, qualquer molécula poderia estar em qualquer um dos recipientes em vez de confinada no esquerdo. Dizemos que, com o registro aberto, o arranjo de moléculas de gás torna-se mais aleatório e desordenado do que quando elas estão todas confinadas no frasco esquerdo.

Veremos que essa noção de aumento da aleatoriedade auxilia na compreensão da entropia no nível molecular.

EQUAÇÃO DE BOLTZMANN E MICROESTADOS

A ciência da termodinâmica foi desenvolvida como um meio de descrever as propriedades da matéria em nosso mundo macroscópico, sem considerar a estrutura microscópica. Na realidade, a termodinâmica era um campo bem desenvolvido antes mesmo de a visão moderna de estrutura atômica e molecular ser conhecida. Por exemplo, as propriedades termodinâmicas da água se referem ao comportamento do corpo de água (gelo ou vapor d'água) como uma substância sem considerar todas as propriedades específicas das moléculas individuais de H_2O.

Para conectar as descrições microscópica e macroscópica da matéria, cientistas desenvolveram o campo da *termodinâmica estatística*, que utiliza as ferramentas da estatística e da probabilidade para ligar os mundos macroscópico e microscópico. Aqui, mostramos como a entropia, uma propriedade da *matéria condensada*, pode ser associada ao comportamento de átomos e moléculas. Tendo em vista que a matemática da termodinâmica estatística é complexa, nossa discussão será em grande parte conceitual.

Durante a discussão sobre as duas moléculas de gás no sistema de dois frascos da Figura 19.6, vimos que o número de arranjos possíveis ajudou a explicar por que o gás se expande.

Agora, vamos supor que analisamos um mol de um gás ideal em um dado estado termodinâmico, que podemos definir especificando a temperatura, *T*, e o volume, *V*, do gás. O que está acontecendo com esse gás no nível microscópico e como o que está acontecendo no nível microscópico está relacionado com a entropia do gás?

Imagine fotografar as posições e as velocidades de todas as moléculas em um dado instante. A velocidade de cada molécula revela a sua energia cinética. O conjunto de 6×10^{23} posições e energias cinéticas de cada molécula de gás é o que chamamos de um *microestado* do sistema. Um **microestado** é o único arranjo possível das posições e energias cinéticas das moléculas quando elas estão em um estado termodinâmico específico. Podemos vislumbrar a continuidade do registro fotográfico do nosso sistema para verificar outros microestados possíveis.

Sem dúvida, haveria um número tão extraordinariamente elevado de microestados que essa fotografia de todos eles não seria viável. No entanto, visto que estamos analisando um volume tão grande de partículas, podemos usar as ferramentas da estatística e da probabilidade para determinar o número total de microestados para o estado termodinâmico (daí vem o termo *termodinâmica estatística*). Cada estado termodinâmico tem um número característico de microestados associados a ele, e vamos usar o símbolo *W* para esse número.

Algumas vezes, pode existir certa dificuldade em distinguir entre o estado de um sistema e os microestados associados a esse estado. A diferença é que *estado* tem como função descrever a visão macroscópica do nosso sistema conforme caracterizado, por exemplo, pela pressão ou temperatura de uma amostra de gás. Um *microestado* é um arranjo microscópico específico de átomos ou moléculas do sistema que corresponde ao dado estado do sistema. Cada uma das fotos que descrevemos é um microestado — as posições e as energias cinéticas de cada molécula de gás muda de uma foto para outra, mas cada uma é um possível arranjo do conjunto de moléculas correspondentes a um único estado. Para sistemas macroscopicamente dimensionados, como um mol de gás, há um número muito grande de microestados para cada estado — isto é, *W* costuma representar um volume extremamente alto.

A ligação entre o número de microestados de um sistema, *W*, e a entropia do sistema, *S*, é expressa em uma equação simples, desenvolvida por Boltzmann e gravada em sua lápide (**Figura 19.7**):

$$S = k \ln W \qquad (19.5)$$

Nessa equação, *k* é a constante de Boltzmann, $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K. Assim, ***a entropia é uma medida da quantidade de microestados associados a determinado estado macroscópico.***

Reflita

Qual é a entropia de um sistema que tem apenas um único microestado?

Figura 19.7 Túmulo de Ludwig Boltzmann. A lápide de Boltzmann em Viena traz gravada a sua famosa relação entre a entropia de um estado, *S*, e o número de microestados disponíveis, *W*. (Na época de Boltzmann, 'log' era usado para representar o logaritmo natural.)

Pela Equação 19.5, vemos que a variação de entropia que acompanha qualquer processo é

$$\Delta S = k \ln W_{final} - k \ln W_{inicial} = k \ln \frac{W_{final}}{W_{inicial}} \quad [19.6]$$

Qualquer variação no sistema que leve a um aumento no número de microestados ($W_{final} > W_{inicial}$) conduz a um valor positivo de ΔS: *a entropia aumenta conforme o número de microestados do sistema aumenta*.

Vamos considerar duas modificações em relação a nossa amostra de gás ideal e verificar como a entropia varia em cada caso. Em um primeiro momento, vamos aumentar o volume do sistema, o que é análogo a permitir que o gás se expanda isotermicamente. Um volume maior significa um número maior de posições disponíveis para os átomos do gás e, portanto, um número maior de microestados. Assim, a entropia aumenta conforme o volume aumenta, como vimos no quadro *Olhando de perto*, na Seção 19.2.

Agora, vamos manter o volume fixo, mas elevar a temperatura. Como essa alteração afeta a entropia do sistema? Lembre-se da distribuição de velocidades moleculares, apresentada na Figura 10.13(a). A elevação na temperatura eleva a mais provável velocidade das moléculas e também amplia a distribuição de velocidades. Desse modo, as moléculas têm um maior número de energias cinéticas possíveis, e o número de microestados aumenta. Em suma, a entropia do sistema aumenta conforme o aumento da temperatura.

MOVIMENTOS MOLECULARES E ENERGIA

Quando uma substância é aquecida, o movimento de suas moléculas aumenta. Na Seção 10.7, verificamos que a energia cinética média das moléculas de um gás ideal é diretamente proporcional à temperatura absoluta do gás. Isso significa que quanto maior a temperatura, mais rapidamente as moléculas se movem e mais energia cinética elas possuem. Além disso, sistemas mais quentes têm uma *distribuição mais larga* de velocidades moleculares, como mostra a Figura 10.13 (a).

As partículas de um gás ideal são pontos idealizados sem volume nem ligações, no entanto, são pontos que visualizamos como se estivessem "borboleteando" pelo espaço. Qualquer molécula real pode se submeter a três tipos de movimento mais complexo. A molécula como um todo pode se mover livremente em uma direção, que é o movimento simples observado para uma partícula ideal e em um objeto macroscópico, como no lançamento de uma bola de beisebol. Chamamos tal fenômeno de **movimento translacional**. Em um gás, as moléculas têm mais movimento translacional do que em um líquido, que por sua vez têm mais movimento translacional que as moléculas em um sólido.

Uma molécula real também pode passar por um **movimento vibracional**, em que seus átomos se movem periodicamente em atração e repulsão mútua, além de um **movimento rotacional**, em que a molécula gira ao longo de um eixo. A **Figura 19.8** mostra os movimentos vibracionais e um dos movimentos rotacionais possíveis para a molécula de água. Essas formas distintas de movimento são as maneiras pelas quais uma molécula pode armazenar energia.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Descreva outro movimento de rotação possível para esta molécula.

Figura 19.8 Movimentos vibracional e rotacional para uma molécula de água.

Reflita

Um átomo de argônio pode se submeter um movimento vibracional?

Os movimentos vibracionais e rotacionais possíveis em moléculas reais resultam em arranjos os quais um átomo isolado não pode ter. Consequentemente, um conjunto de moléculas reais apresentam um número maior de microestados possíveis do que o mesmo número de partículas de gás ideal. Em geral, *o número de microestados possíveis para um sistema aumenta conforme o volume, a temperatura ou o número de moléculas aumenta, porque qualquer dessas variações aumenta as posições e as energias cinéticas possíveis das moléculas que compõem o sistema.* Veremos também que o número de microestados aumenta à medida que a complexidade da molécula aumenta, pois existem mais movimentos vibracionais disponíveis.

Os químicos têm várias formas de descrever um aumento no número de microestados possíveis para um sistema e, consequentemente, um aumento da entropia do sistema. Cada forma busca dar uma ideia do aumento da liberdade de movimento que faz com que as moléculas se espalhem quando não estão contidas por barreiras físicas ou ligações químicas.

A forma mais comum de descrever um aumento da entropia é o aumento na *aleatoriedade*, ou *desordem*, do sistema. Outra forma compara o aumento da entropia com o aumento da *dispersão ("espalhamento") da energia*, porque há um aumento no número de maneiras pelas quais as posições e as energias das moléculas podem ser distribuídas por todo o sistema. Cada descrição (aleatoriedade ou dispersão de energia) será conceitualmente útil, se for aplicada corretamente.

REALIZANDO PREVISÕES QUALITATIVAS SOBRE ΔS

Normalmente, não é difícil estimar qualitativamente a forma como a entropia de um sistema varia durante um processo simples. Como já vimos, um aumento na temperatura ou no volume de um sistema acarreta um aumento no número de microestados, que leva a um aumento na entropia. Mais um fator que se correlaciona com o número de microestados é o número de partículas que se movem de modo independente.

Em geral, podemos fazer previsões qualitativas sobre variações de entropia com foco nesses fatores. Por exemplo, quando a água evapora, as moléculas se espalham por um volume maior. Ao ocuparem um volume maior, há um aumento em sua liberdade de movimento, dando origem a um número maior de possíveis microestados e, consequentemente, um aumento na entropia.

Agora, vamos analisar as fases da água. No gelo, a ligação de hidrogênio leva à estrutura rígida, mostrada na **Figura 19.9**. Nesse estado, cada molécula é livre para vibrar, mas seus movimentos de translação e rotação são bem mais restritos do que na água no estado líquido.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em qual fase as moléculas de água têm menor capacidade de apresentar movimento de rotação?

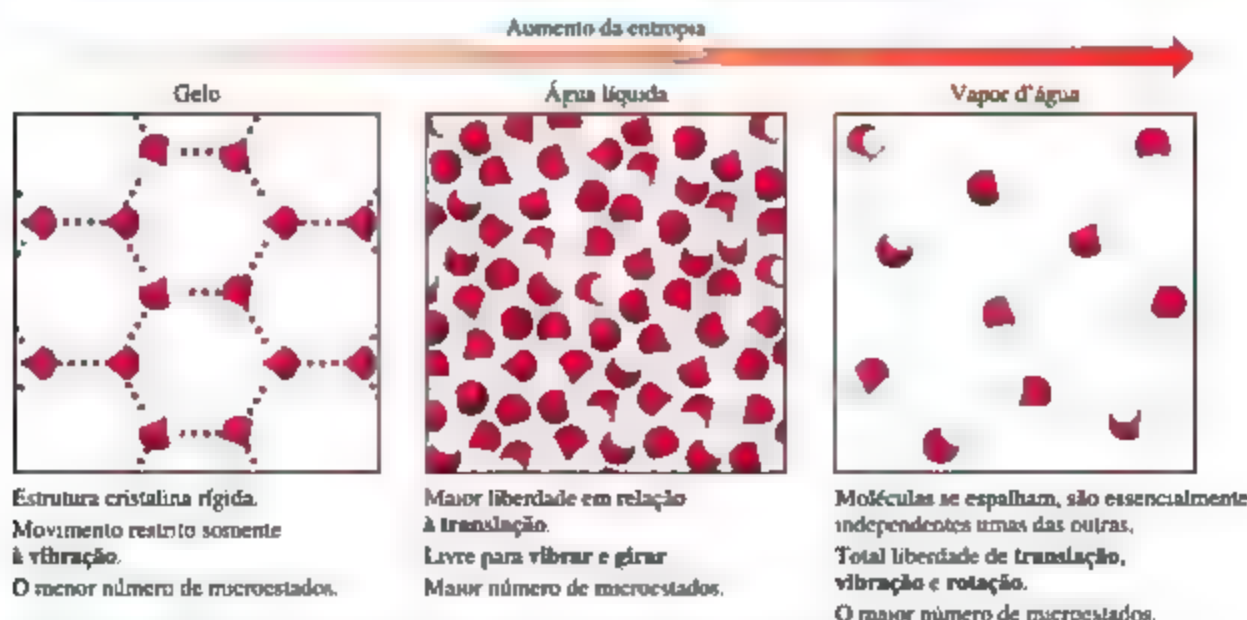



Figura 19.9 Entropia e fases da água. Quanto maior o número de microestados possíveis, maior a entropia do sistema.

Embora existam ligações de hidrogênio na água líquida, as moléculas podem se mover mais facilmente umas em relação às outras (translação) e girar (rotação). Durante a fusão, o número de possíveis microestados aumenta, assim como a entropia. No vapor d'água, as moléculas são essencialmente independentes umas das outras e possuem uma ampla variedade de movimentos translacionais, vibracionais e rotacionais. Desse modo, o vapor d'água apresenta um número ainda maior de microestados possíveis e, portanto, uma entropia mais elevada do que a água líquida ou o gelo.

Quando um sólido iônico é dissolvido em água, uma mistura de água e íons substitui o sólido puro e a água pura, como mostrado na **Figura 19.10**, para KCl. Os íons no líquido movimentam-se em um volume maior do que aquele em que podiam se mover na estrutura cristalina, submetendo-se a mais movimento. Esse aumento de movimento leva à conclusão de que a entropia do sistema aumentou. No entanto, devemos ter cuidado, pois algumas moléculas de água perderam parte da liberdade de movimento, uma vez que agora estão presas ao redor dos íons na forma de água de hidratação. ∞ (Seção 13.1) Essas moléculas de água estão em um estado *mais* ordenado que antes, pois estão confinadas à vizinhança imediata dos íons. Portanto, a dissolução de um sal envolve tanto um processo de desordenamento (os íons tornam-se menos confinados) quanto um processo de ordenamento (algumas moléculas de água tornam-se mais confinadas). Os processos de desordenamento costumam ser dominantes, de modo que o efeito global é um aumento da aleatoriedade do sistema quando a maioria dos sais é dissolvido em água.

Agora, imagine arranjar biomoléculas em um sistema bioquímico altamente organizado, como o nucleossomo na figura de abertura deste capítulo. Pode-se esperar que a criação dessa estrutura bem ordenada levaria a uma diminuição da entropia do sistema. Contudo, esse não costuma ser o caso. Águas de hidratação e contraíons podem ser expelidos da interface quando duas grandes biomoléculas interagem, e assim a entropia do sistema pode aumentar — considerando que a água e os contraíons fazem parte do sistema.

As mesmas ideias podem ser aplicadas às reações químicas. Considere a reação entre os gases de óxido nítrico e de oxigênio para formar o gás de dióxido de nitrogênio:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad [19.7]$$

que resulta em uma redução no número de moléculas — três moléculas de reagentes gasosos formam duas moléculas de produtos gasosos (**Figura 19.11**). A formação de novas ligações N—O reduz os movimentos dos átomos no sistema, com isso, diminui o *número de graus de liberdade*, ou formas de movimento, disponíveis para os átomos. Isto é, os átomos têm menos liberdade para se mover de forma aleatória por causa da formação de novas ligações. A diminuição no número de moléculas e a diminuição no movimento resulta em um menor número de microestados possíveis e, portanto, uma diminuição na entropia do sistema.

Resumindo, costumamos esperar que a entropia de um sistema aumente nos processos em que

1. Gases se formam a partir de sólidos ou líquidos.
2. Líquidos ou soluções se formam a partir de sólidos.
3. O número de moléculas de gás aumenta durante uma reação química.

Figura 19.10 Variações de entropia quando um sólido iônico é dissolvido na água. Os íons ficam mais espalhados e desordenados, mas as moléculas de água que os hidratam ficam menos desordenadas.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o principal fator que leva à diminuição na entropia quando essa reação ocorre?

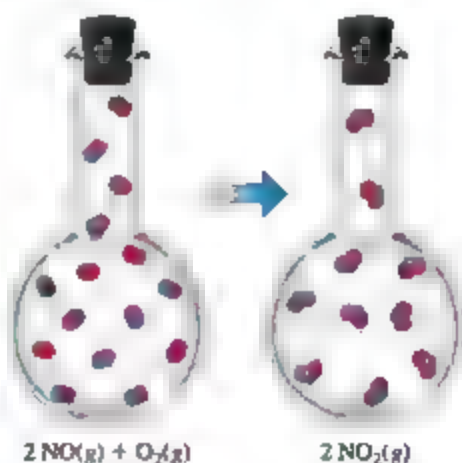



Figura 19.11 A entropia diminui quando NO(*g*) é oxidado pelo $O_2(g)$ a $NO_2(g)$. Uma redução no número de moléculas gasosas leva à redução na entropia do sistema.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.3

Prevendo o sinal de ΔS

Determine se ΔS é positivo ou negativo para cada processo, supondo que cada um ocorre a uma temperatura constante:

(a) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$
(b) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$
(c) $4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$
(d) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$

SOLUÇÃO

Analise Com base em quatro reações, devemos prever o sinal de ΔS para cada uma.

Planeje Esperamos que ΔS seja positivo caso haja aumento de temperatura, de volume ou do número de partículas de gás. Segundo o enunciado, a temperatura é constante, portanto devemos ficar atentos apenas com o volume e o número de partículas.

Resolva

(a) A evaporação envolve um grande aumento de volume quando um líquido transforma-se em um gás. Um mol de água (18 g) ocupa cerca de 18 mL no estado líquido e, se pudesse existir como um gás nas CPTP, ocuparia 22,4 L. Uma vez que as moléculas são distribuídas por um volume muito maior no estado gasoso, um aumento da liberdade de movimento acompanha a vaporização, de modo que ΔS é positivo.

(b) Nesse processo, os íons, livres para se mover por todo o volume da solução, formam um sólido no qual estão confinados a um volume menor e a posições mais restritas. Assim, ΔS é negativo.

(c) As partículas de um sólido estão confinadas a locais específicos e têm menos meios de se moverem (menos microestados) do que as moléculas de um gás. Como o gás O_2 é convertido em parte do produto sólido Fe_2O_3, ΔS é negativo.

(d) A quantidade de matéria dos gases reagentes é igual à quantidade de matéria dos gases do produto, fazendo com que a variação de entropia seja pequena. O sinal do ΔS é impossível de ser previsto com base em nossas discussões até aqui, mas podemos imaginar que ΔS estará próximo de zero.

Para praticar: exercício 1

Indique se cada processo a seguir produz um aumento ou uma diminuição na entropia do sistema.

(a) $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g)$
(b) $CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$
(c) $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
(d) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$

Para praticar: exercício 2

Uma vez que a entropia do universo aumenta em processos espontâneos, isso significa que a entropia do universo diminui em processos não espontâneos?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.4

Prevendo entropias relativas

Em cada par, identifique o sistema com a maior entropia e explique sua escolha. **(a)** 1 mol de $NaCl(s)$ ou 1 mol de $HCl(g)$ a 25 °C, **(b)** 2 mols de $HCl(g)$ ou 1 mol de $HCl(g)$ a 25 °C, **(c)** 1 mol de $HCl(g)$ ou 1 mol de $Ar(g)$ a 298 K.

SOLUÇÃO

Analise Devemos selecionar o sistema em cada par que tenha a maior entropia.

Planeje Vamos examinar o estado de cada sistema e a complexidade das moléculas contidas nele.

Resolva (a) $HCl(g)$ tem a maior entropia porque as partículas nos gases são mais desordenadas e apresentam mais liberdade de movimento do que as partículas em sólidos. **(b)** Quando esses dois sistemas estão a uma pressão igual, a amostra com 2 mols de HCl tem o dobro do número de moléculas que a amostra contendo 1 mol. Assim, a amostra de 2 mols possui duas vezes o número de microestados e duas vezes a entropia. **(c)** O sistema HCl tem a entropia mais elevada porque o número de formas pelas quais uma molécula de HCl pode armazenar energia é maior do que o número de modos pelos quais um átomo de Ar pode armazenar energia. (Moléculas podem girar e vibrar, átomos não.)

Para praticar: exercício 1

Qual sistema tem a maior entropia? **(a)** 1 mol de $H_2(g)$ nas CPTP, **(b)** 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C e 0,5 atm, **(c)** 1 mol de $H_2O(s)$ a 0 °C, **(d)** 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C.

Para praticar: exercício 2

Escolha o sistema com a maior entropia em cada caso: **(a)** 1 mol de $H_2(g)$ nas CPTP ou 1 mol de $SO_2(g)$ nas CPTP, **(b)** 1 mol de $N_2O_4(g)$ nas CPTP ou 2 mols de $NO_2(g)$ nas CPTP

TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

Se diminuirmos a energia térmica de um sistema baixando a temperatura, a energia armazenada em movimento de translação, vibração e rotação também diminui. À medida que menos energia é armazenada, a entropia do sistema é reduzida pois existem cada vez menos microestados disponíveis. Uma pergunta que pode ser feita é: se continuarmos a baixar a temperatura, poderemos chegar a um estado em que esses movimentos serão, essencialmente, paralisados, ou seja, um ponto descrito por um único microestado? Essa questão é tratada pela **terceira lei da termodinâmica**, segundo a qual *a entropia de uma substância cristalina perfeita, pura, no zero absoluto é igual a zero*: $S(0\ K) = 0$.

Considere um sólido cristalino perfeito, puro. No zero absoluto, átomos ou moléculas na estrutura estariam perfeitamente ordenados. Visto que nenhum deles teria movimento térmico, existe apenas um microestado possível. Como resultado, a Equação 19.5 torna-se $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$. À medida que a temperatura é elevada a partir do zero absoluto, átomos ou moléculas no cristal ganham energia na forma de movimento vibracional em relação às suas posições de estrutura. Isso significa que os graus de liberdade e a entropia aumentam. No entanto, o que acontece com a entropia quando continuamos a aquecer o cristal? Analisaremos essa importante questão na próxima seção.

Reflita

Se lhe disserem que a entropia de um sistema é zero, o que você sabe sobre o sistema?

19.4 | VARIAÇÕES DA ENTROPIA NAS REAÇÕES QUÍMICAS

Na Seção 5.5, vimos como a calorimetria pode ser usada para medir ΔH nas reações químicas. Não existe método comparável para medir ΔS em uma reação. Entretanto, tendo em vista que a terceira lei estabelece um ponto zero para a entropia, podemos usar medidas experimentais para determinar o *valor absoluto da entropia*, S. Para ver esquematicamente como isso ocorre, vamos rever em detalhes a variação na entropia de uma substância a uma dada temperatura.

Sabemos que a entropia de um sólido cristalino perfeito, puro, a 0 K é igual a zero e que a entropia aumenta à medida que a temperatura do cristal é elevada. A **Figura 19.12** mostra que a entropia do sólido aumenta progressivamente com a elevação da temperatura até o ponto de fusão do sólido. Quando ele se funde, átomos ou moléculas ficam livres para se mover por todo o volume da amostra. Os graus de liberdade adicionais aumentam a aleatoriedade da substância, aumentando também a entropia. Vemos, portanto, um acentuado aumento da entropia no ponto de fusão. Após a fusão de todo o sólido, a temperatura é novamente elevada e, com ela, a entropia.

No ponto de ebulição do líquido, ocorre outro aumento abrupto na entropia. Esse aumento pode ser resultante do aumento do volume disponível aos átomos ou moléculas no estado gasoso. Quando o gás é aquecido, a entropia aumenta continuamente à medida que mais energia é armazenada no movimento translacional dos átomos ou moléculas de gás.

Outra variação que ocorre em temperaturas mais elevadas é o desvio das velocidades moleculares em direção

A QUÍMICA E A VIDA — ENTROPIA E SOCIEDADE HUMANA

Qualquer organismo vivo é um sistema complexo, altamente organizado e bem-ordenado, inclusive no nível molecular, como o nucleossomo que vimos no início deste capítulo. Nosso teor de entropia é bem inferior ao que seria se fôssemos completamente decompostos em dióxido de carbono, água e várias outras substâncias químicas simples. No entanto, será que isso significa que a vida é uma violação da segunda lei? A resposta é não, porque as milhares de reações químicas necessárias para produzir e manter a vida provocaram um grande aumento de entropia em todo o universo. Assim, de acordo com a segunda lei, a variação global de entropia no decorrer da vida de um ser humano, ou qualquer outro sistema vivo, é positiva.

A segunda lei da termodinâmica aplica-se também ao modo com que os seres humanos ordenam o meio circundante. Além de sermos sistemas vivos complexos, nós controlamos a produção de ordem no mundo que nos cerca. Manipulamos e ordenamos matéria no nível nanoescalar, a fim de produzir os avanços tecnológicos que se tornaram tão comuns no século XXI. Usamos enormes quantidades de matéria-prima para produzir materiais altamente ordenados. Ao fazer isso, despendemos de muita energia para, em essência, "combater" a segunda lei da termodinâmica.

Porém, para cada porção de ordem produzida, uma quantidade ainda maior de desordem é gerada. Petróleo, carvão e gás natural são queimados para fornecer a energia necessária com o intuito de obter estruturas altamente ordenadas, mas sua combustão aumenta a entropia do universo, liberando $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ e calor. Óxido e sulfetos liberam $CO_2(g)$ e $SO_2(g)$, que se espalham por toda a nossa atmosfera. Assim, ainda que nos esforcemos em fazer descobertas mais impressionantes e colocar mais ordem em nossa sociedade, elevamos a entropia do universo, tal qual a segunda lei diz que devemos.

Nós, seres humanos, estamos consumindo nosso estoque de materiais ricos em energia para criar ordem e tecnologia avançada. Como observado no Capítulo 5, devemos aprender a explorar novas fontes de energia, como a solar, antes de esgotarmos as de outros tipos que temos prontamente disponíveis.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que o gráfico mostra saltos verticais nos pontos de fusão e ebulição?

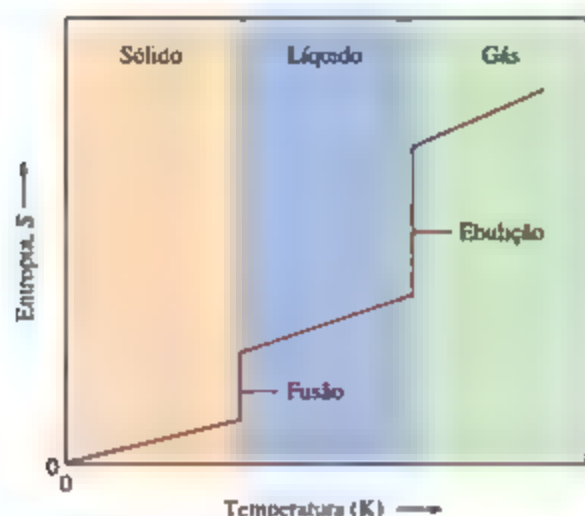



Figura 19.12 A entropia aumenta com o aumento da temperatura.

Tabela 19.1 Entropias molares padrão de algumas substâncias a 298 K.

Substância	$S°$ (J/mol-K)
$H_2(g)$	130,6
$N_2(g)$	191,5
$O_2(g)$	205,0
$H_2O(g)$	188,8
$NH_3(g)$	192,5
$CH_3OH(g)$	237,6
$C_6H_6(g)$	269,2
$H_2O(l)$	69,9
$CH_3OH(l)$	126,8
$C_6H_6(l)$	172,8
Li(s)	29,1
Na(s)	51,4
K(s)	64,7
Fe(s)	27,23
$FeCl_3(s)$	142,3
NaCl(s)	72,3

a valores maiores (Figura 10.3(a)). A expansão da faixa de velocidades leva a um aumento da energia cinética e da desordem; consequentemente, há maior entropia. As conclusões que podemos extrair da análise da Figura 10.13 são compatíveis com o que observamos anteriormente: a entropia costuma aumentar com o aumento da temperatura, porque uma energia motora maior leva a um número maior de possíveis microestados.

Gráficos de entropia *versus* temperatura, como o da Figura 19.12, podem ser traçados ao medir cuidadosamente como a capacidade de calor de uma substância ∞∞ (Seção 5.5) varia com a temperatura, e podemos usar os dados para obter as entropias absolutas em diferentes temperaturas. (A teoria e os métodos utilizados para essas medições e cálculos estão além do escopo deste livro.) Geralmente, as entropias são tabeladas como quantidades molares, em unidades de joules por mol-kelvin (J/mol-K).

Os valores de entropia molar das substâncias em seus estados padrão são conhecidos como **entropias molares padrão**, denominados $S°$. O estado padrão de qualquer substância é definido como a substância pura a 1 atm de pressão.* A **Tabela 19.1** relaciona os valores de $S°$ para várias substâncias a 298 K — para ver uma lista mais extensiva, consulte o Apêndice C.

Podemos fazer várias observações a respeito dos valores de $S°$ na Tabela 19.1

1. Diferentemente das entalpias de formação, as entropias molares padrão dos elementos na temperatura de referência de 298 K *não* são nulas.
2. As entropias molares padrão dos gases são maiores que as de líquidos e sólidos, o que é coerente com a nossa interpretação das observações experimentais, como representado na Figura 19.12.
3. As entropias molares padrão geralmente aumentam com o aumento das massas molares.
4. As entropias molares padrão geralmente aumentam com o aumento do número de átomos na fórmula de uma substância.

Essa última observação é consistente com a abordagem de movimento molecular que vimos na Seção 19.3. De modo geral, o número de graus de liberdade das moléculas aumenta com o aumento do número de átomos; assim, o número de microestados possíveis também aumenta. A **Figura 19.13** compara as entropias molares padrão de três hidrocarbonetos na fase gasosa. Observe como a entropia aumenta à medida que o número de átomos na molécula aumenta.

A variação de entropia em uma reação química é determinada pela soma das entropias dos produtos menos a soma das entropias dos reagentes:

$$\Delta S° = \sum nS°(\text{produtos}) - \sum mS°(\text{reagentes}) \quad [19.8]$$

* A pressão padrão usada em termodinâmica deixou de ser 1 atm, passando a basear-se na unidade SI para pressão, o pascal (Pa). A pressão padrão é 10^5 Pa, grandeza conhecida como *bar*: 1 bar = 10^5 Pa = 0,987 atm. Visto que 1 bar difere de 1 atm em apenas 1,3%, continuaremos considerando a pressão padrão como 1 atm.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.6

Cálculo de $\Delta S°$ a partir das entropias tabeladas

Calcule a variação na entropia padrão do sistema, $\Delta S°$, para a síntese de amônia a partir de $N_2(g)$ e $H_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a variação de entropia para a síntese de $NH_3(g)$ a partir dos seus elementos constituintes.

Planeje Podemos realizar esse cálculo aplicando a Equação 19.8 e com base nos valores de entropia molar padrão vistos na Tabela 19.1 e no Apêndice C.

Resolva Ao aplicar a Equação 19.8, temos:

$$\Delta S° = 2S°(NH_3) - [S°(N_2) + 3S°(H_2)]$$

Substituindo os valores apropriados de $S°$ da Tabela 19.1, obtemos:

$$\Delta S° = (2 \text{ mols})(192{,}5 \text{ J/mol·K}) - [(1 \text{ mol})(191{,}5 \text{ J/mol·K}) + (3 \text{ mols})(130{,}6 \text{ J/mol·K})] = -198{,}3 \text{ J/K}$$

Confira O valor de $\Delta S°$ é negativo, em concordância com a suposição qualitativa, baseada na redução do número de moléculas de gás durante a reação.

Para praticar: exercício 1

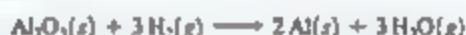
Com base nas entropias molares padrão do Apêndice C, calcule a variação da entropia padrão, $\Delta S°$, para a reação de "separação da água" a 298 K:

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

(a) 326,3 J/K (b) 265,7 J/K (c) 163,2 J/K (d) 88,5 J/K (e) −326,3 J/K

Para praticar: exercício 2

Com base nas entropias molares padrão do Apêndice C, calcule a variação de entropia padrão, $\Delta S°$, para a seguinte reação a 298 K:

$$Al_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Al(s) + 3H_2O(g)$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que se pode esperar para o valor de $S°$ do butano, C_4H_{10}?

Metano, CH_4 $S° = 186{,}3$ J/mol·K

Etano, C_2H_6 $S° = 229{,}6$ J/mol·K

Propano, C_3H_8 $S° = 270{,}3$ J/mol·K

Figura 19.13 A entropia aumenta com o aumento da complexidade molecular.

Assim como na Equação 5.31, os coeficientes n e m são os coeficientes na equação química balanceada para a reação.

VARIAÇÕES DA ENTROPIA NA VIZINHANÇA

Os valores tabelados de entropia absoluta podem ser usados para calcular a variação de entropia padrão que ocorre em um sistema, da mesma forma como uma reação química, conforme descrito há pouco. Contudo, e quanto à variação de entropia que ocorre na vizinhança? Encontramos essa situação na Seção 19.2, mas é recomendável revisá-la agora que estamos examinando as reações químicas.

Devemos admitir que a vizinhança de qualquer sistema serve basicamente como uma grande fonte de calor de temperatura constante (ou dissipador de calor se o calor fluir do sistema para a vizinhança). A variação na entropia da vizinhança dependerá de quanto calor for absorvido ou fornecido pelo sistema.

Para um processo isotérmico, a variação de entropia da vizinhança é dada por:

$$\Delta S_{viz} = \frac{-q_{sis}}{T}$$

Visto que, em um processo de pressão constante, q_{sis} é simplesmente a variação da entalpia para a reação, ΔH, podemos escrever

$$\Delta S_{viz} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T} \quad \text{[a P constante]} \qquad [19.9]$$

Para a reação de síntese de amônia do *Exercício resolvido 19.5*, q_{sis} é a variação de entalpia para a reação sob condições padrão, $\Delta H°$, de modo que variações na entropia serão variações na entropia padrão, $\Delta S°$. Assim, com base nos procedimentos descritos na Seção 5.7, temos:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{rea} &= 2\,\Delta H_f^\circ[NH_3(g)] - 3\,\Delta H_f^\circ[H_2(g)] - \Delta H_f^\circ[N_2(g)]\\ &= 2(-46{,}19\text{ kJ}) - 3(0\text{ kJ}) - (0\text{ kJ})\\ &= -92{,}38\text{ kJ}\end{aligned}$$

O valor negativo revela que, a 298 K, a formação de amônia a partir de $H_2(g)$ e $N_2(g)$ é exotérmica. A vizinhança absorve o calor liberado pelo sistema, significando um aumento na entropia da vizinhança:

$$\Delta S^\circ_{viz} = \frac{92{,}38\text{ kJ}}{298\text{ K}} = 0{,}310\text{ kJ/K} = 310\text{ J/K}$$

Observe que a ordem de grandeza da entropia adquirida pela vizinhança é maior que a entropia despendida pelo sistema, calculada em −198,3 J/K no *Exercício resolvido 19.5*:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{univ} &= \Delta S^\circ_{sis} + \Delta S^\circ_{viz}\\ &= -198{,}3\text{ J/K} + 310\text{ J/K} = 112\text{ J/K}\end{aligned}$$

Visto que $\Delta S°_{univ}$ é positivo para qualquer reação espontânea, esse cálculo indica que, quando $NH_3(g)$, $H_2(g)$ e $N_2(g)$ estão juntos em seus estados padrão (cada 1 atm de pressão), o sistema de reação movimenta-se espontaneamente no sentido da formação de $NH_3(g)$.

Considere que, embora os cálculos termodinâmicos indiquem que a formação da amônia é espontânea, eles não dizem nada sobre a velocidade na qual a amônia é formada. O estabelecimento do equilíbrio nesse sistema dentro de um período razoável requer um catalisador, como abordado na Seção 15.7.

Reflita

Se um processo é exotérmico, a entropia da vizinhança (a) sempre aumenta, (b) sempre diminui, ou (c) às vezes aumenta e às vezes diminui, dependendo do processo?

19.5 | ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Vimos exemplos de processos endotérmicos espontâneos, como a dissolução do nitrato de amônio em água. (Seção 13.1) Aprendemos sobre o processo de solução que um processo espontâneo endotérmico deve ser acompanhado por um aumento na entropia do sistema. Entretanto, também encontramos processos que são espontâneos e, mesmo assim, prosseguem com uma *diminuição* na entropia do sistema, como a formação altamente exotérmica de cloreto de sódio a partir de seus elementos constituintes. (Seção 8.2) Os processos espontâneos que resultam em diminuição na entropia do sistema são sempre exotérmicos. Assim, a espontaneidade de uma reação parece envolver dois conceitos termodinâmicos: entalpia e entropia.

Como podemos usar ΔH e ΔS para determinar se certa reação que ocorre a temperatura e pressão constantes será espontânea? Os meios para fazer isso foram desenvolvidos pelo matemático norte-americano J. Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs propôs uma nova função de estado, agora chamada de **energia livre de Gibbs** (ou apenas **energia livre**). G, e definida como:

$$G = H - TS \qquad [19.10]$$

em que T representa a temperatura absoluta. Para um processo isotérmico, a variação na energia livre do sistema, ΔG, é dada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad [19.11]$$

Sob condições padrão, essa equação torna-se

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad [19.12]$$

Para verificar como a função G está relacionada à espontaneidade da reação, lembre que, para uma reação que ocorre a temperatura e pressão constante:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = \Delta S_{sis} + \left(\frac{-\Delta H_{sis}}{T}\right)$$

em que a Equação 19.9 substitui ΔS_{viz}. Multiplicando ambos os lados por $(-T)$, obtemos.

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} \qquad [19.13]$$

Ao comparar as equações 19.11 e 19.13, vemos que, em um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes, a variação da energia livre, ΔG, é igual a $-T\Delta S_{univ}$. Sabemos que, para processos espontâneos, S_{univ} é sempre positivo. Assim, o sinal de ΔG fornece informações extremamente valiosas sobre a espontaneidade de processos que ocorrem a temperatura e pressão constantes. Se tanto T quanto P são constantes, a relação entre o sinal de ΔG e a espontaneidade de uma reação é:

1. Se $\Delta G < 0$, a reação é espontânea no sentido direto.
2. Se ΔG = zero, a reação está em equilíbrio.
3. Se $\Delta G > 0$, a reação no sentido direto não é espontânea (trabalho deve ser realizado para que ela ocorra), mas a reação inversa é espontânea.

É mais conveniente usar ΔG como um critério de espontaneidade do que ΔS_{univ}, porque ΔG se relaciona apenas com o sistema e evita a complicação de ter que examinar a vizinhança.

Frequentemente, uma analogia é traçada entre a variação da energia livre durante uma reação espontânea e a variação da energia potencial quando uma pedra rola colina abaixo (**Figura 19.14**). A energia potencial em um campo gravitacional "guia" a pedra até ela atingir o estado de energia potencial mínima no vale. De modo análogo, a energia livre de um sistema químico diminui até atingir um valor mínimo. Quando esse mínimo é atingido, existe um estado de equilíbrio. *Em um processo espontâneo, a temperatura e pressão constantes, a energia livre sempre diminui*.

Para ilustrar essas ideias, vamos retornar ao processo de Haber para a síntese de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio que abordamos no Capítulo 15:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Imagine que temos um frasco de reação que mantém temperatura e pressão constantes e um catalisador que permite que a reação prossiga a uma velocidade razoável. O que acontecerá se carregarmos o frasco com quantidade de matéria de N_2 e três vezes essa quantidade de matéria de H_2? Como vimos na Figura 15.3, N_2 e H_2 reagem espontaneamente para formar NH_3 até que o equilíbrio seja atingido. De modo análogo, a Figura 15.3 mostra que,

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Os processos que conduzem um sistema para o equilíbrio são espontâneos ou não?

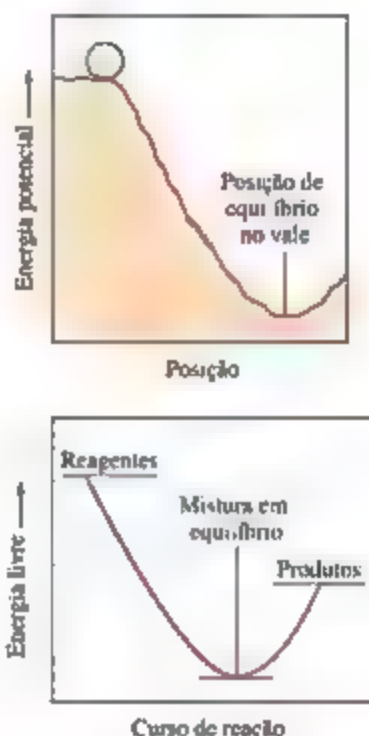
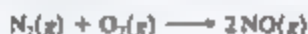



Figura 19.14 Energia potencial e energia livre. Uma analogia é mostrada entre a variação de energia potencial gravitacional de uma pedra rolando colina abaixo e a variação de energia livre em uma reação espontânea. A energia livre sempre diminui em um processo espontâneo quando pressão e temperatura são mantidas constantes.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.

Cálculo da variação de energia livre a partir de $\Delta H°$, T e $\Delta S°$

Calcule a variação de energia livre padrão para a formação de $NO(g)$ a partir de $N_2(g)$ e $O_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$$

dado que $\Delta H° = 180{,}7$ kJ e $\Delta S° = 24{,}7$ J/K. A reação é espontânea no âmbito dessas condições?

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular $\Delta G°$ para a reação indicada (dados $\Delta H°$, $\Delta S°$ e T) e determinar se a reação é espontânea em condições normais a 298 K.

Planeje Para calcular $\Delta G°$, aplicamos a Equação 19.12, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Para determinar se a reação é espontânea sob condições padrão, observamos o sinal de $\Delta G°$.

Resolva

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= 180{,}7\text{ kJ} - (298\text{ K})(24{,}7\text{ J/K})\left(\frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right) \\ &= 180{,}7\text{ kJ} - 7{,}4\text{ kJ} \\ &= 173{,}3\text{ kJ}\end{aligned}$$

Visto que $\Delta G°$ é positivo, a reação não é espontânea sob condições padrão a 298 K.

Comentário Observe que convertemos as unidades do termo $T\Delta S°$ para kJ de modo que pudessem ser somadas ao termo $\Delta H°$, cujas unidades são kJ.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes afirmações é verdadeira? (a) Todas as reações espontâneas têm uma variação de entalpia negativa. (b) Todas as reações espontâneas têm uma variação de entropia positiva. (c) Todas as reações espontâneas têm uma variação

de energia livre positiva. (d) Todas as reações espontâneas têm uma variação de energia livre negativa. (e) Todas as reações espontâneas têm uma variação de entropia negativa.

Para praticar: exercício 2

Calcule $\Delta G°$ para uma reação em que $\Delta H° = 24,6$ kJ e $\Delta S° = 132$ J/K a 298 K. A reação é espontânea no âmbito dessas condições?

se carregarmos o frasco com NH_3 puro, ele se decompõe espontaneamente em N_2 e H_2 até que o equilíbrio seja atingido. Em cada caso, a energia livre do sistema diminui progressivamente à medida que a reação move no sentido do equilíbrio, que representa um mínimo na energia livre. Ilustramos esses casos na **Figura 19.15**.

Reflita

Quais são os critérios de espontaneidade
(a) em termos de entropia e
(b) em termos de energia livre?

Esta é uma boa hora para relembrarmos o significado do quociente de reação, Q, para um sistema que não está em equilíbrio. (Seção 15.6) Lembre-se de que, quando $Q < K$, existe um excesso de reagentes em relação aos produtos e a reação prosseguirá espontaneamente no sentido direto para atingir o equilíbrio, conforme a Figura 19.15. Quando $Q > K$, a reação prosseguirá espontaneamente no sentido inverso. Em equilíbrio, $Q = K$.

ENERGIA LIVRE PADRÃO DE FORMAÇÃO

Definimos *entalpias padrão de formação*, $\Delta H°_f$, como a variação de entalpia quando uma substância é formada a partir de seus elementos sob condições padrão definidas. (Seção 5.7) Podemos definir **energias livres padrão de formação**, $\Delta G°_f$, de modo semelhante: $\Delta G°_f$ de uma substância representa a variação de energia livre para a sua formação a partir de seus elementos sob condições padrão.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que os processos espontâneos mostrados às vezes são considerados como "ladeira abaixo" em termos de energia livre?

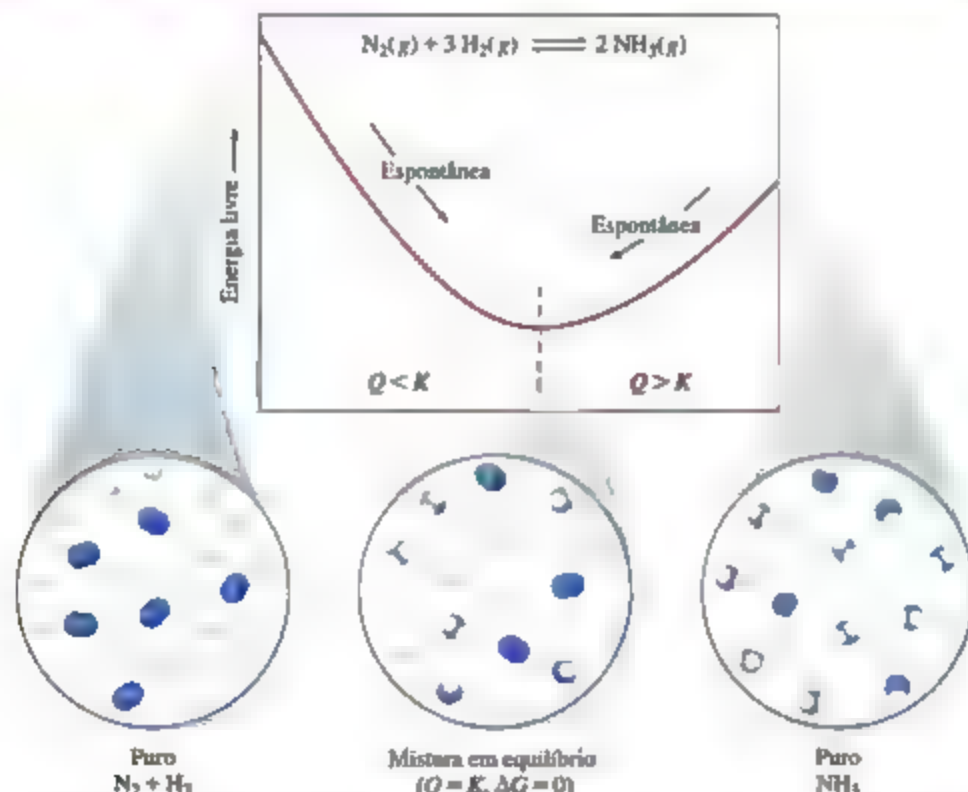



Figura 19.15 Energia livre e aproximação do equilíbrio. Na reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Se a mistura tiver muito N_2 e H_2 em relação a NH_3 (à esquerda), $Q < K$ e NH_3 serão formados espontaneamente. Se houver mais NH_3 na mistura em relação aos reagentes N_2 e H_2 (à direita), $Q > K$ e NH_3 serão decompostos espontaneamente em N_2 e H_2.

Como resumido na **Tabela 19.2**, o estado padrão é 1 atm de pressão para gases, o sólido puro para sólidos e o líquido puro para líquidos. Para substâncias em solução, o estado padrão costuma ser uma concentração de 1 *M*. (Em trabalhos muito exatos, pode ser necessário fazer determinadas correções, mas não precisamos nos preocupar com esses casos aqui.)

A temperatura normalmente escolhida para tabelar dados é 25 °C, mas vamos calcular ΔG em outras temperaturas também. Assim como para os calores padrão de formação, as energias livres dos elementos em seus estados padrão são fixadas como zero. Essa escolha arbitrária de um ponto de referência não afeta a grandeza em que estamos interessados, ou seja, a *diferença* em energia livre entre reagentes e produtos.

Uma relação das energias livres padrão de formação pode ser vista no Apêndice C.

Tabela 19.2 Convenções usadas para estabelecer energias livres padrão.

Estado da matéria	Estado padrão
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gás	1 atm de pressão
Solução	Concentração de 1 *M*
Elemento	ΔG°_f para elemento em estado padrão

Reflita

O que o sobrescrito ° indica quando associado a uma quantidade termodinâmica, como em ΔH°, ΔS° ou ΔG°?

As energias livres padrão de formação são úteis no cálculo da *variação da energia livre padrão* para processos químicos. O procedimento é semelhante ao do cálculo de ΔH° (Equação 5.31) e ΔS° (Equação 19.8):

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reagentes}) \quad (19.14)$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.7

Cálculo da variação de energia livre padrão a partir de energias livres de formação

(a) Com base nos dados do Apêndice C, calcule a variação da energia livre padrão para a seguinte reação a 298 K.

$$P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(g)$$

(b) Qual é o valor de ΔG° para o inverso da reação anterior?

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a variação de energia livre para a reação indicada e determinar a variação da energia livre da reação inversa.

Planeje Com base nos valores para as energias livres dos produtos e reagentes, aplicamos a Equação 19.14: multiplicamos as quantidades molares pelos coeficientes na equação balanceada e subtraímos o total obtido para os reagentes do total obtido para os produtos.

Resolva (a) $Cl_2(g)$ está em seu estado padrão, logo ΔG°_f é igual a zero para esse reagente. Entretanto, $P_4(g)$ não está em seu estado padrão, de modo que ΔG°_f não é igual a zero para esse reagente. A partir da equação balanceada e consultando o Apêndice C, temos:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{rxn} &= 4\,\Delta G^\circ_f[PCl_3(g)] - \Delta G^\circ_f[P_4(g)] - 6\,\Delta G^\circ_f[Cl_2(g)] \\ &= (4\text{ mols})(-269{,}6\text{ kJ/mol}) \\ &\quad - (1\text{ mol})(24{,}4\text{ kJ/mol}) - 0 \\ &= -1.102{,}8\text{ kJ}\end{aligned}$$

O fato de ΔG° ser negativo revela que uma mistura de $P_4(g)$, $Cl_2(g)$ e $PCl_3(g)$ a 25 °C, e cada um presente à pressão parcial de 1 atm, reagiria espontaneamente no sentido direto para formar mais PCl_3. Entretanto, é importante lembrar que o valor de ΔG° não nos diz nada sobre a velocidade em que a reação ocorre.

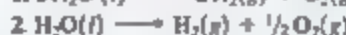
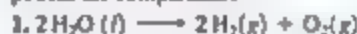
(b) Se invertermos a reação, invertemos também os papéis dos reagentes e dos produtos. Portanto, a inversão da reação muda o sinal de ΔG, exatamente como a inversão da reação muda o sinal de ΔH. (Seção 5.4) Consequentemente, com base no resultado do item (a), temos:

$$4\,PCl_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \quad \Delta G^\circ = +1.102{,}8\text{ kJ}$$

Para praticar: exercício 1

As equações químicas a seguir descrevem a mesma reação química. Como as energias livres dessas duas equações químicas podem ser comparadas?

1. $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$
2. $H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

(a) $\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_2$, (b) $\Delta G^\circ_1 = 2\Delta G^\circ_2$, (c) $2\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_2$

(d) Nenhuma das alternativas anteriores

Para praticar: exercício 2

Recorrendo aos dados do Apêndice C, calcule ΔG° a 298 K para a combustão do metano:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g).$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.8

Prevendo e calculando $\Delta G°$

Na Seção 5.7, usamos a lei de Hess para calcular $\Delta H°$ para a combustão do gás propano a 298 K.

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \quad \Delta H° = -2.220 \text{ kJ}$$

(a) *Sem usar os dados do Apêndice C*, determine se $\Delta G°$ para essa reação é mais negativa ou menos negativa que $\Delta H°$.
(b) Use os dados do Apêndice C para calcular $\Delta G°$ para a reação a 298 K. A sua previsão para o item (a) está correta?

SOLUÇÃO

Analise No item (a), devemos determinar o valor de $\Delta G°$ em relação ao valor de $\Delta H°$ com base na equação balanceada para a reação. No item (b), devemos calcular o valor de $\Delta G°$ e compará-lo com a previsão qualitativa.

Planeje A variação de energia livre incorpora tanto a variação na entalpia quanto a variação na entropia para a reação (Equação 19.11), logo, sob condições padrão:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Para determinar se $\Delta G°$ é mais ou menos negativa que $\Delta H°$, precisamos determinar o sinal do termo $T\Delta S°$. Visto que T é a temperatura absoluta, 298 K, ela será sempre um número positivo. Podemos supor o sinal de $\Delta S°$ analisando a reação.

Resolva (a) Vemos que os reagentes consistem em seis moléculas de gás, e os produtos em três moléculas de gás e quatro moléculas de líquido. Portanto, a quantidade de matéria de gás diminui significativamente durante a reação. Com base nas regras gerais que abordamos na Seção 19.3, esperamos que uma diminuição no número das moléculas de gás leve à diminuição na entropia do sistema — os produtos têm um menor número de microestados possíveis que os reagentes. Consequentemente, esperamos que $\Delta S°$ e $T\Delta S°$ sejam números negativos. Como estamos subtraindo $T\Delta S°$, que é um número negativo, supomos que $\Delta G°$ seja *menos negativo* que $\Delta H°$.

(b) Ao aplicar a Equação 19.14 e os valores do Apêndice C, temos:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= 3\,\Delta G_f°[CO_2(g)] + 4\,\Delta G_f°[H_2O(l)] - \Delta G_f°[C_3H_8(g)] - 5\,\Delta G_f°[O_2(g)] \\ &= 3\text{ mol}(-394{,}4\text{ kJ/mol}) + 4\text{ mols}(-237{,}13\text{ kJ/mol}) \\ &\quad - 1\text{ mol}(-23{,}47\text{ kJ/mol}) - 5\text{ mols}(0\text{ kJ/mol}) = -2.108\text{ kJ}\end{aligned}$$

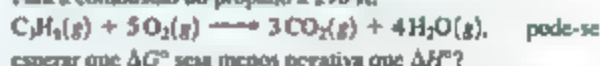
Observe que fomos cuidadosos no uso do valor de $\Delta G°_f$ para $H_2O(l)$; como nos cálculos dos valores de ΔH, as fases de reagentes e produtos são importantes. Como previmos, $\Delta G°$ é menos negativo que $\Delta H°$, por causa da diminuição na entropia durante a reação.

Para praticar: exercício 1

Se uma reação é exotérmica e tem variação de entropia positiva, qual destas seguintes afirmações é verdadeira?

(a) A reação é espontânea a todas as temperaturas. (b) A reação não é espontânea em todas as temperaturas. (c) A reação é espontânea somente a temperaturas mais elevadas. (d) A reação é espontânea somente a temperaturas mais baixas.

Para praticar: exercício 2

Para a combustão do propano a 298 K,
$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$, pode-se esperar que $\Delta G°$ seja menos negativa que $\Delta H°$?

A energia livre de Gibbs é uma grandeza termodinâmica extraordinária. Uma vez que tantas reações químicas são realizadas sob condições próximas à temperatura e pressão constantes, químicos, bioquímicos e engenheiros consideram o sinal e a ordem de grandeza de ΔG como ferramentas excepcionalmente úteis no desenvolvimento de reações químicas e bioquímicas. Veremos exemplos da utilidade do ΔG ao longo deste capítulo e do livro.

Ao estudar ΔG pela primeira vez, duas perguntas surgem com frequência: por que o sinal de ΔG é um indicador da espontaneidade das reações? O que há de "livre" na energia livre?

Na Seção 19.2, vimos que a segunda lei da termodinâmica rege a espontaneidade dos processos. Entretanto, para aplicar a segunda lei (Equação 19.4), devemos determinar ΔS_{univ}, que costuma ser difícil de avaliar. Porém, quando T e P são constantes, podemos relacionar ΔS_{univ} às variações de entropia e entalpia somente do *sistema*, substituindo a expressão da Equação 19.9 para ΔS_{viz} na Equação 19.4:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = \Delta S_{sis} + \left(\frac{-\Delta H_{sis}}{T}\right) \qquad [19.15]$$

(T e P constantes)

Assim, a temperatura e pressão constantes, a segunda lei torna-se:

$$\textit{Processo reversível: } \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} = 0$$

$$\textit{Processo irreversível: } \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} > 0 \qquad [19.16]$$

(T e P constantes)

Agora podemos ver a relação entre ΔG_{sis} (que chamamos de ΔG) e a segunda lei. Pela Equação 19.11, sabemos que $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis}$. Se multiplicarmos as equações 19.16 por $-T$ e rearranjá-las, chegaremos à seguinte conclusão:

Processo reversível: $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\,\Delta S_{sis} = 0$

Processo irreversível: $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\,\Delta S_{sis} < 0$
(T e P constantes)

[19.17]

As equações 19.17 permitem a utilização do sinal de ΔG para concluir se uma reação é espontânea, não espontânea ou equilibrada. Quando $\Delta G < 0$, um processo é irreversível e, portanto, espontâneo. Quando $\Delta G = 0$, o processo é reversível e, portanto, está em equilíbrio. Se um processo tiver $\Delta G > 0$, o processo inverso terá $\Delta G < 0$; assim, o processo é não espontâneo, mas sua reação inversa será irreversível e espontânea.

A ordem de grandeza de ΔG também é significativa. Uma reação para a qual ΔG seja grande e negativa, como a queima de gasolina, apresenta maior capacidade de realizar trabalho na vizinhança do que uma reação para a qual ΔG seja pequena e negativa, a exemplo da fusão do gelo à temperatura ambiente. Na realidade, a termodinâmica indica que *a variação na energia livre de um processo, ΔG, é igual ao trabalho útil máximo que pode ser realizado pelo sistema em sua vizinhança, em um processo espontâneo que ocorre a temperatura e pressão constantes:*

$$\Delta G = -w_{máx} \qquad [19.18]$$

(Lembre-se da convenção de sinais na Tabela 5.1: o trabalho feito *por* um sistema é negativo). Em outras palavras, ΔG estabelece o limite teórico para a quantidade de trabalho que pode ser feita por um processo.

A relação mostrada na Equação 19.18 explica por que chamamos ΔG de energia livre — é a parte da variação da energia de um processo espontâneo que está livre para realizar trabalho útil. O restante da energia entra no ambiente como calor. Por exemplo, o trabalho teórico máximo obtido para a combustão de gasolina é dado pelo valor de ΔG para a reação de combustão. Em média, motores de combustão interno padrão são ineficientes no uso desse potencial de trabalho — mais de 60% são perdidos (sobretudo na forma de calor) na conversão da energia química da gasolina em energia mecânica, para mover o veículo. Quando outras perdas são consideradas — tempo ocioso, frenagem, arraste aerodinâmico, entre outros —, apenas cerca de 15% do potencial de trabalho da gasolina são utilizados para colocar o carro em movimento. Avanços no *design* de automóveis, como tecnologia híbrida, motores a diesel eficientes e materiais mais leves, têm o potencial de aumentar a percentagem de trabalho útil obtido da gasolina.

No caso de processos não espontâneos ($\Delta G > 0$), a variação de energia livre é uma medida da quantidade *mínima* de trabalho a ser realizado para que o processo ocorra. Na realidade, sempre precisamos realizar mais do que essa quantidade mínima teórica em virtude das ineficiências na forma como ocorrem as variações.

19.6 | ENERGIA LIVRE E TEMPERATURA

Tabelas de $\Delta G°_f$ como as apresentadas no Apêndice C, permitem calcular $\Delta G°$ para reações na temperatura padrão de 25 °C. Entretanto, estamos frequentemente interessados em examinar reações em outras temperaturas. Para verificar como a variação na energia livre é afetada pela temperatura, vamos analisar novamente a Equação 19.11:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \underbrace{\Delta H}_{\text{Termo de entalpia}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\text{Termo de entropia}}$$

Observe que escrevemos a expressão para ΔG como a soma de duas contribuições, um termo de entalpia, ΔH, e um termo de entropia, $-T\Delta S$. Uma vez que o valor de $-T\Delta S$ depende diretamente da temperatura absoluta T, ΔG vai variar conforme a temperatura. Sabemos que o termo de entalpia, ΔH, pode ser positivo ou negativo e que T é um número positivo sob qualquer temperatura diferente do zero absoluto. O termo de entropia, $-T\Delta S$, também pode ser positivo ou negativo. Quando ΔS é positivo, indicando que o estado final apresenta maior aleatoriedade que o inicial (um número maior de microestados), o termo $-T\Delta S$ é negativo. Quando ΔS é negativo, o termo $-T\Delta S$ é positivo.

O sinal de ΔG, que revela se um processo é espontâneo, dependerá dos sinais e das ordens de grandeza de ΔH e $-T\Delta S$. As diversas combinações de ΔH e $-T\Delta S$ são dadas na **Tabela 19.3**.

Observe que, segundo a Tabela 19.3, quando ΔH e $-T\Delta S$ têm sinais negativos, o sinal de ΔG depende das ordens de grandeza desses dois termos. Nesses casos, a

Tabela 19.3 Como os sinais de ΔH e $-T\Delta S$ afetam a espontaneidade de uma reação.

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características da reação	Exemplo
−	+	−	−	Espontânea em todas as temperaturas	$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$
+	−	+	+	Não espontânea em todas as temperaturas	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$
−	−	+	+ ou −	Espontânea em T baixa; não espontânea em T alta	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
+	+	−	+ ou −	Espontânea em T alta; não espontânea em T baixa	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

temperatura é um importante fator para ser considerado. Geralmente, ΔH e ΔS variam muito pouco com a temperatura. Entretanto, o valor de T afeta diretamente a ordem de grandeza de $-T\Delta S$. À medida que a temperatura aumenta, a ordem de grandeza do termo $-T\Delta S$ aumenta e ele se torna relativamente mais importante na determinação do sinal e da ordem de grandeza de ΔG.

Por exemplo, vamos considerar mais uma vez a fusão do gelo em água líquida a 1 atm de pressão:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H > 0, \Delta S > 0$$

Esse processo é endotérmico, ou seja, ΔH é positivo. Visto que a entropia aumenta durante esse processo, ΔS é positivo, o que torna $-T\Delta S$ negativo. A temperaturas abaixo de 0 °C (273 K), o módulo de ΔH é maior que o de $-T\Delta S$. Consequentemente, o termo de entalpia positivo domina, levando a um valor positivo de ΔG. Esse valor significa que a fusão do gelo não é espontânea para $T < 0$ °C, como atesta nossa experiência diária; em vez disso, o processo inverso, isto é, o congelamento da água líquida, é espontâneo nessas temperaturas.

O que acontece em temperaturas maiores que 0 °C? À medida que T aumenta, o módulo do termo de entropia $-T\Delta S$ também aumenta. Quando $T > 0$ °C, o módulo de $-T\Delta S$ é maior que o de ΔH, o que significa que o termo $-T\Delta S$ domina e ΔG é negativa. O valor negativo de ΔG indica que a fusão do gelo é espontânea para $T > 0$ °C.

No ponto de fusão normal da água, $T = 0$ °C, as duas fases estão em equilíbrio. Lembre-se de que $\Delta G = 0$ em equilíbrio; para $T = 0$ °C, ΔH e $-T\Delta S$ têm módulos idênticos, mas sinais contrários e, portanto, são cancelados entre si e fornecem $\Delta G = 0$.

Reflita

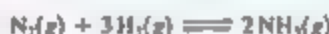
O ponto de ebulição normal do benzeno é de 80 °C. A 100 °C e 1 atm, qual termo é maior em ordem de grandeza para a vaporização de benzeno, ΔH ou $T\Delta S$?

Nossa abordagem da dependência de ΔG em relação à temperatura também é relevante para as variações de energia livre padrão. Podemos calcular os valores de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ a 298 K, a partir dos dados tabelados no Apêndice C. Se assumirmos que esses valores não variam conforme a temperatura, poderemos aplicar a Equação 19.12 para estimar o valor de ΔG a temperaturas diferentes de 298 K.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.9

Determinação do efeito da temperatura sobre a espontaneidade

O processo de Haber para a produção de amônia envolve o seguinte equilíbrio:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Suponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para essa reação não variem com a temperatura. (a) Determine o sentido em que $\Delta G°$ varia para essa reação com o aumento da temperatura. (b) Calcule os valores de $\Delta G°$ para a reação a 25 °C e a 500 °C.

SOLUÇÃO

Analise No item (a), devemos determinar o sentido em que ΔG varia conforme a temperatura aumenta. No item (b), precisamos determinar ΔG para a reação a duas temperaturas diferentes.

Planeje Podemos responder a parte (a) determinando o sinal de ΔS para a reação e, em seguida, usar essa informação para analisar a Equação 19.12. Na parte (b), primeiro calculamos $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação, utilizando dados do Apêndice C; em seguida, aplicamos a Equação 19.12 para calcular ΔG.

Resolva (a) A dependência de ΔG em relação à temperatura vem do termo de entropia na Equação 19.12, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esperamos que ΔS para essa reação seja negativo porque a quantidade de matéria de gás é menor nos produtos. Visto que ΔS é negativo, o termo $-T\Delta S$ é positivo e aumenta com o aumento da temperatura. Como resultado, ΔG torna-se menos negativo (ou mais positivo) com a elevação da temperatura. Portanto, a força diretora para a produção de NH_3 torna-se menor com o aumento da temperatura.

(b) Calculamos $\Delta H°$ para essa reação no *Exercício resolvido 15.14* e $\Delta S°$ no *Exercício resolvido 19.5*, em que $\Delta H°$ = −92,38 kJ e $\Delta S°$ = −198,3 J/K. Se admitirmos que esses valores não variam conforme a temperatura, podemos calcular ΔG a qualquer temperatura usando a Equação 19.12. A T = 25 °C = 298 K, temos:

$$\Delta G° = -92{,}38 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-198{,}3 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1.000 \text{ J}}\right)$$
$$= -92{,}38 \text{ kJ} + 59{,}1 \text{ kJ} = -33{,}3 \text{ kJ}$$

A T = 500 °C = 773 K, temos:

$$\Delta G = -92{,}38 \text{ kJ} - (773 \text{ K})(-198{,}3 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1.000 \text{ J}}\right)$$
$$= -92{,}38 \text{ kJ} + 153 \text{ kJ} = 61 \text{ kJ}$$

Observe que precisamos converter $-T\Delta S°$ para unidades de kJ em ambos os cálculos, para que esse termo possa ser adicionado a $\Delta H°$, que tem unidade de kJ.

Comentário Elevar a temperatura de 298 K para 773 K provoca a variação de ΔG de −33,3 kJ para +61 kJ. Naturalmente, o resultado a 773 K parte do princípio de que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variam conforme a temperatura. Embora esses valores variem

ligeiramente com a temperatura, o resultado a 773 K deve ser uma aproximação razoável.

O aumento positivo em ΔG com o aumento de T está de acordo com a suposição do item (a) deste exercício. O resultado indica que uma mistura de $N_2(g)$, $H_2(g)$ e $NH_3(g)$, cada um deles presente à pressão parcial de 1 atm, vai reagir espontaneamente a 298 K para formar mais $NH_3(g)$. A 773 K, o valor positivo de $\Delta G°$ indica que a reação inversa é espontânea. Portanto, quando a mistura desses gases, cada um deles à pressão parcial de 1 atm, for aquecida a 773 K, parte de $NH_3(g)$ vai se decompor espontaneamente em $N_2(g)$ e $H_2(g)$.

Para praticar: exercício 1

Qual é a temperatura acima da qual o processo de Haber para amônia torna-se não espontâneo?
(a) 25 °C, (b) 47 °C, (c) 61 °C, (d) 193 °C, (e) 500 °C

Para praticar: exercício 2

(a) Com base nas entalpias padrão de formação e nas entropias padrão do Apêndice C, calcule $\Delta H°$ e $\Delta S°$ a 298 K para a seguinte reação: $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$. (b) Utilizando os valores obtidos na parte (a), estime ΔG a 400 K.

19.7 | ENERGIA LIVRE E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Na Seção 19.5, vimos uma relação especial entre ΔG e equilíbrio: para um sistema em equilíbrio, $\Delta G = 0$. Também estudamos o modo de usar dados termodinâmicos tabelados, como os do Apêndice C, para calcular os valores da variação de energia livre padrão, $\Delta G°$. Na seção final deste capítulo, veremos mais duas maneiras de usar a energia livre como ferramenta poderosa na análise de reações químicas, usando $\Delta G°$ para calcular ΔG sob condições *não padrão* e relacionando diretamente os valores de $\Delta G°$ e K para uma reação.

ENERGIA LIVRE SOB CONDIÇÕES NÃO PADRÃO

O conjunto de condições padrão às quais os valores de $\Delta G°$ se referem é dado na Tabela 19.2. A maioria das reações químicas ocorre sob condições não padrão. Para qualquer processo químico, a relação entre a variação de energia livre sob condições padrão, $\Delta G°$, e a variação de energia livre sob outras condições, ΔG, é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad [19.19]$$

Nessa equação, R é a constante do gás ideal, 8,314 J/mol-K; T, a temperatura absoluta; e Q, o quociente de reação que corresponde à mistura de reação de interesse. ∞ (Seção 15.6) Devemos lembrar que a expressão para Q é calculada como uma constante de equilíbrio, exceto pelo fato de serem utilizadas as concentrações em qualquer ponto de interesse na reação; se $Q = K$, a reação está em equilíbrio. Sob condições padrão, as concentrações de todos os reagentes e produtos são iguais a 1 M. Portanto, sob condições padrão, $Q = 1$ e, consequentemente, $\ln Q = 0$. Podemos observar que a Equação 19.19 é reduzida a $\Delta G = \Delta G°$ sob condições padrão, como deveria ser.

Quando as concentrações de reagentes e produtos não são padrão, devemos calcular o valor de Q para determinar ΔG. Vamos ilustrar como isso é feito no *Exercício resolvido 19.11*. Nesta fase de discussão, é importante observar as unidades usadas para calcular Q quando se aplica a Equação 19.19. A convenção usada para os estados padrão é utilizada quando essa equação é utilizada: ao determinar o valor de Q, as concentrações de gases são sempre expressas como pressões parciais em atmosferas enquanto os solutos são expressos como suas concentrações em molaridade.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.10

Relacionando ΔG a uma mudança de fase no equilíbrio

(a) Escreva a equação química que define o ponto de ebulição normal do tetracloreto de carbono líquido, $CCl_4(l)$. (b) Qual é o valor de $\Delta G°$ para o equilíbrio no item (a)? (c) Com base nos dados do Apêndice C e na Equação 19.12, estime o ponto de ebulição normal de CCl_4.

SOLUÇÃO

Analise (a) Devemos escrever uma equação química que descreva o equilíbrio físico entre CCl_4 líquido e gasoso no ponto de ebulição normal. (b) Vamos determinar o valor de $\Delta G°$ para CCl_4 no equilíbrio com seu vapor no ponto de ebulição normal. (c) Por fim, precisamos estimar o ponto de ebulição normal de CCl_4 com base nos dados termodinâmicos disponíveis.

Planeje (a) A equação química é a variação do estado líquido para o gasoso. Para (b), precisamos analisar a Equação 19.19 em equilíbrio ($\Delta G = 0$). Para (c), podemos usar a Equação 19.12 para calcular T, quando $\Delta G = 0$.

Resolva (a) O ponto de ebulição normal é a temperatura em que um líquido puro está em equilíbrio com seu vapor à pressão de 1 atm:

$$CCl_4(l) \rightleftharpoons CCl_4(g) \quad P = 1\text{ atm}$$

(b) No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Em qualquer equilíbrio do ponto de ebulição normal, tanto o líquido quanto o vapor estão em seus estados padrão de líquido puro e vapor a 1 atm (Tabela 19.2). Consequentemente, $Q = 1$, $\ln Q = 0$ e $\Delta G = \Delta G°$ para esse

processo. Concluímos, então, que $\Delta G° = 0$ para o equilíbrio envolvido no ponto de ebulição normal de qualquer líquido. (Encontraríamos também que $\Delta G° = 0$ para os equilíbrios pertinentes aos pontos de fusão e de sublimação normais.)

(c) Combinando a Equação 19.12 com o resultado do item (b), vemos que a igualdade no ponto de ebulição normal, T_e, de $CCl_4(l)$, ou de qualquer outro líquido puro, é

$$\Delta G° = \Delta H° - T_e \Delta S° = 0$$

Resolvendo a equação para T_e, obtemos

$$T_e = \Delta H°/\Delta S°$$

Estritamente falando, para fazer esse cálculo, precisamos dos valores de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para o equilíbrio entre $CCl_4(l)$ e $CCl_4(g)$ no ponto de ebulição normal. Entretanto, podemos *estimar* o ponto de ebulição, tendo como base os valores de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para CCl_4 a 298 K, que podemos obter a partir de dados no Apêndice C e das equações 5.31 e 19.8:

$$\Delta H° = (1\ \text{mol})(-106{,}7\ \text{kJ/mol}) - (1\ \text{mol})(-139{,}3\ \text{kJ/mol}) = +32{,}6\ \text{kJ}$$

$$\Delta S° = (1\ \text{mol})(309{,}4\ \text{J/mol·K}) - (1\ \text{mol})(214{,}4\ \text{J/mol·K}) = +95{,}0\ \text{J/K}$$

Observe que, como esperado, o processo é endotérmico ($\Delta H > 0$) e produz um gás, aumentando assim a entropia ($\Delta S > 0$). Agora, podemos estimar T_e para $CCl_4(l)$:

$$T_e = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \left(\frac{32{,}6\ \text{kJ}}{95{,}0\ \text{J/K}}\right)\left(\frac{1.000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}}\right) = 343\ \text{K} = 70\ °\text{C}$$

Observe também que usamos o fator de conversão entre J e kJ para combinar as unidades de $\Delta H°$ e $\Delta S°$.

Confira O ponto de ebulição normal experimental de $CCl_4(l)$ é 76,5 °C. O pequeno desvio do valor estimado para o valor experimental deve-se à suposição de que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variam conforme a temperatura.

Para praticar: exercício 1

Se o ponto de ebulição normal de um líquido é 67 °C, e a variação de entropia molar padrão para o processo de ebulição é +100 J/K, estime a variação de entalpia molar padrão para o processo de ebulição.
(a) +6.700 J, **(b)** −6.700 J, **(c)** +34.000 J, **(d)** −34.000 J

Para praticar: exercício 2

Com base nos dados do Apêndice C, estime o ponto de ebulição normal, em K, para o bromo elementar, $Br_2(l)$. (O valor experimental é dado na Figura 11.5.)

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.11

Cálculo da variação de energia livre sob condições não padrão

Calcule ΔG a 298 K para uma mistura de 1,0 atm de N_2, 3,0 atm de H_2 e 0,50 atm de NH_3, em uso no processo Haber:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular ΔG sob condições não padrão.

Planeje Podemos aplicar a Equação 19.19 para calcular ΔG. Para isso, precisamos calcular o valor do quociente de reação Q para as pressões parciais especificadas, utilizando a fórmula de pressões parciais da Equação 15.23: $Q = [D]^d[E]^e/[A]^a[B]^b$. Então, usamos uma tabela de energias livres padrão de formação para avaliar $\Delta G°$.

Resolva A fórmula de pressões parciais da Equação 15.23 fornece

$$Q = \frac{P_{NH_3}^{\,2}}{P_{N_2}P_{H_2}^{\,3}} = \frac{(0{,}50)^2}{(1{,}0)(3{,}0)^3} = 9{,}3 \times 10^{-3}$$

No *Exercício resolvido 19.9*, calculamos $\Delta G° = -33{,}3$ kJ para essa reação. Entretanto, teremos que alterar as unidades dessa grandeza ao aplicarmos a Equação 19.19. Para que as unidades na equação funcionem, usaremos $\Delta G°$ em unidade de kJ/mol, em que "por mol" significa "por mol da reação escrita". Assim, $\Delta G° = -33{,}3$ kJ/mol implica 1 mol de N_2 por 3 mols de H_2 e por 2 mols de NH_3.

Agora, podemos aplicar a Equação 19.19 para calcular ΔG para essas condições não padrão:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G° + RT \ln Q \\ &= (-33{,}3\ \text{kJ/mol}) + (8{,}314\ \text{J/mol·K}) \\ &\quad (298\ \text{K})(1\ \text{kJ}/1.000\ \text{J}) \ln(9{,}3 \times 10^{-3}) \\ &= (-33{,}3\ \text{kJ/mol}) + (-11{,}6\ \text{kJ/mol}) \\ &= -44{,}9\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Comentário Podemos observar que ΔG se torna mais negativo à medida que as pressões de N_2, H_2 e NH_3 variam de 1,0 atm (condições padrão, $\Delta G°$) para 1,0 atm, 3,0 atm e 0,50 atm, respectivamente. O valor mais negativo de ΔG indica maior "força diretora" para produzir NH_3.

Chegaríamos a essa mesma suposição com base no princípio de Le Châtelier. (Seção 15.7) Em relação às condições padrão, elevamos a pressão de um reagente (H_2) e reduzimos a pressão do produto (NH_3). O princípio de Le Châtelier determina que ambas as variações deslocam a reação mais para o lado do produto, formando assim mais NH_3.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes afirmações é verdadeira? (a) Quanto maior for Q, maior será $\Delta G°$. (b) Se $Q = 0$, o sistema está em equilíbrio. (c) Se uma reação é espontânea sob condições padrão, será espontânea em todas as condições. (d) A variação de energia livre para uma reação independe da temperatura. (e) Se $Q > 1$, $\Delta G > \Delta G°$.

Para praticar: exercício 2

Calcule ΔG a 298 K para a reação de Haber se a mistura da reação consistir em 0,50 atm de N_2, 0,75 atm de H_2 e 2,0 atm de NH_3.

RELAÇÃO ENTRE $\Delta G°$ E K

Agora, podemos aplicar a Equação 19.19 para derivar a relação entre $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio K. No equilíbrio, $\Delta G = 0$ e $Q = K$. Portanto, no equilíbrio, a Equação 19.19 transforma-se no seguinte:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$
$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$
$$\Delta G° = -RT \ln K \qquad [19.20]$$

A Equação 19.20 é muito importante, com amplo significado na química. Ao relacionar K a $\Delta G°$, podemos relacionar K a variações de entropia e entalpia em uma reação.

Também é possível resolver a Equação 19.20 para K, produzindo uma expressão que permita calcular o valor de K se conhecermos o valor de $\Delta G°$:

$$\ln K = \frac{\Delta G°}{-RT}$$
$$K = e^{-\Delta G°/RT} \qquad [19.21]$$

Como de costume, devemos ficar atentos na escolha das unidades. Nas equações 19.20 e 19.21, expressamos novamente $\Delta G°$ em kJ/mol. Na expressão da constante de equilíbrio, utilizamos as seguintes convenções: as pressões dos gases são dadas em atm, as concentrações de solução são dadas em M; e sólidos, líquidos e solventes não aparecem na expressão. (Seção 15.4) Assim, a constante de equilíbrio K_p para reações em fase gasosa K_c para reações em solução. (Seção 15.2)

Pela Equação 19.20, vemos que, se $\Delta G°$ for negativa, ln K será positiva, isso significa que $K > 1$. Portanto, quanto mais negativa for $\Delta G°$, maior será K. Por outro lado, se $\Delta G°$ for positiva, ln K será negativo, ou seja, $K < 1$. Por fim, se $\Delta G° = 0$, $K = 1$.

Reflita

$K = 0$ é possível?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 19.12

Cálculo de uma constante de equilíbrio a partir de $\Delta G°$

A variação de energia livre padrão para o processo de Haber a 25 °C foi obtida no *Exercício resolvido 19.9* para a reação de Haber:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$
$$\Delta G° = -33{,}3 \text{ kJ/mol} = -33.300 \text{ J/mol}$$

Use esse valor de $\Delta G°$ para calcular a constante de equilíbrio no processo a 25 °C.

SOLUÇÃO

Analise Com base no valor de $\Delta G°$, calcule K de uma reação.

Planeje Podemos usar a Equação 19.21 para calcular K.

Resolva Ao usar a temperatura absoluta para T na Equação 19.21 e a forma de R que combina nossas unidades, temos

$$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(-33.300\ \text{J/mol})/((8{,}314\ \text{J/mol-K})(298\ \text{K}))}$$
$$= e^{13{,}4} = 7 \times 10^5$$

Comentário Trata-se de uma constante de equilíbrio grande, que indica que o produto, NH_3, é muito favorecido na mistura no equilíbrio a 25 °C. As constantes de equilíbrio para as temperaturas na faixa de 300 °C a 600 °C, dadas na Tabela 15.2, são muito menores que o valor a 25 °C. Evidentemente, um equilíbrio em baixa temperatura favorece mais a produção de amônia do que um equilíbrio de alta temperatura. Todavia, o processo de Haber é realizado em altas temperaturas porque a reação é extremamente lenta à temperatura ambiente.

Lembre-se A termodinâmica revela o sentido e a extensão de uma reação, mas nada sobre a velocidade em que ela ocorre. Se fosse encontrado um catalisador que permitisse que a reação procedesse a uma velocidade mais rápida em temperatura ambiente, não seriam necessárias altas pressões para forçar o equilíbrio no sentido de NH_3.

Para praticar: exercício 1

K_{ps} para um sal muito insolúvel é $4{,}2 \times 10^{-47}$ a 298 K. Qual é o valor de $\Delta G°$ para a dissolução do sal em água?
(a) −265 kJ/mol, (b) −115 kJ/mol, (c) −2,61 kJ/mol, (d) +115 kJ/mol, (e) +265 kJ/mol.

Para praticar: exercício 2

Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ e K a 298 K para a seguinte reação: $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$.

A QUÍMICA E A VIDA — FORÇANDO REAÇÕES NÃO ESPONTÂNEAS: REAÇÕES DE ACOPLAMENTO

Muitas reações químicas desejáveis, inclusive um grande número delas que é essencial para os seres vivos, não são espontâneas como escritas. Por exemplo, vamos considerar a extração do cobre metálico a partir do mineral de *calcocita*, que contém Cu_2S. A decomposição de Cu_2S em seus elementos não é espontânea:

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2\,Cu(s) + S(s) \qquad \Delta G^\circ = +86{,}2\ kJ$$

Visto que ΔG° é muito positivo, não podemos obter $Cu(s)$ diretamente por essa reação. Em vez disso, devemos encontrar algum meio de "realizar trabalho" na reação, para forçar que ela ocorra da maneira como desejamos. Podemos fazer isso acoplando a reação a outra de forma que a reação como um todo *seja* espontânea. Por exemplo, podemos visualizar $S(s)$ reagindo com $O_2(g)$ para formar $SO_2(g)$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -300{,}4\ kJ$$

Pelo acoplamento (junção) dessas reações, podemos extrair muito do cobre metálico por uma reação espontânea:

$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cu(s) + SO_2(g)$$
$$\Delta G^\circ = (+86{,}2\ kJ) + (-300{,}4\ kJ) = -214{,}2\ kJ$$

Resumindo, usamos a reação espontânea de $S(s)$ com $O_2(g)$ para fornecer a energia livre necessária para extrair o cobre metálico do mineral.

Os sistemas biológicos empregam o mesmo princípio do uso de reações espontâneas para produzir outras não espontâneas. Muitas reações bioquímicas essenciais à formação e à manutenção de estruturas biológicas altamente ordenadas não são espontâneas. A ocorrência dessas reações é forçada pelo acoplamento com reações espontâneas que liberam energia. O metabolismo dos alimentos é uma fonte usual de energia livre necessária para realizar o trabalho de manutenção dos sistemas biológicos. Por exemplo, a oxidação completa do açúcar glicose, $C_6H_{12}O_6$, em CO_2 e H_2O produz substancial energia livre:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -2.880\ kJ$$

Essa energia pode ser usada para produzir reações não espontâneas no corpo. Entretanto, um meio de transporte da energia liberada pelo metabolismo da glicose é necessário para as reações que dependem dela. Uma das maneiras, mostrada na **Figura 19.16**, envolve a interconversão de trifosfato de adenosina (ATP) e difosfato de adenosina (ADP), moléculas que estão relacionadas às unidades fundamentais dos ácidos nucleicos. A conversão de ATP em ADP libera energia livre ($\Delta G^\circ = -30{,}5$ kJ), que pode ser usada para produzir outras reações.

No corpo humano, o metabolismo da glicose ocorre por meio de uma série complexa de reações, a maioria das quais libera energia livre, usada em parte para reconverter ADP de mais baixa energia a ATP de mais alta energia. Portanto, as interconversões ATP–ADP são empregadas para estocar energia durante o metabolismo e liberá-las quando necessário para produzir reações não espontâneas no organismo. Ao cursar uma disciplina de bioquímica, será possível aprender mais sobre a notável sequência de reações usadas para transportar energia livre pelo corpo humano.

Exercícios relacionados: 19.102, 19.103

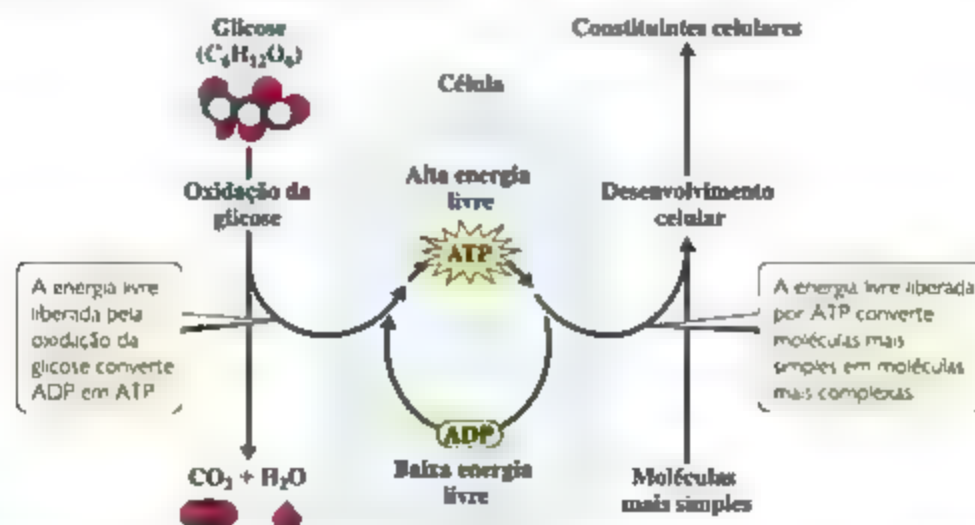



Figura 19.16 Representação esquemática de variações de energia livre durante o metabolismo celular. A oxidação da glicose em CO_2 e H_2O produz energia livre, que será utilizada para converter ADP em ATP mais energético. Este será empregado, conforme necessário, como fonte de energia para conduzir reações não espontâneas, a exemplo da conversão de moléculas simples em constituintes celulares mais complexos.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

Vamos considerar os sais simples $NaCl(s)$ e $AgCl(s)$. Examinaremos os equilíbrios em que eles se dissolvem em água para formar soluções aquosas de íons:

$$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

(a) Calcule o valor de ΔG° a 298 K para cada uma das reações anteriores. **(b)** Os dois valores do item (a) são muito diferentes. Essa diferença deve-se basicamente ao termo de entalpia ou ao termo de entropia da variação de energia livre padrão? **(c)** Use os valores de ΔG° para calcular os valores de K_{ps} para os dois sais a 298 K. **(d)** O cloreto de sódio é considerado um sal solúvel, enquanto o cloreto de prata é considerado insolúvel. Essas descrições são coerentes com as respostas do item (c)? **(e)** Como ΔG° vai variar no processo de dissolução desses sais com a elevação de T? Essa variação deve ter qual efeito na solubilidade dos sais?

SOLUÇÃO

(a) Vamos utilizar a Equação 19.14 com os valores de ΔG°_f do Apêndice C para calcular os valores de ΔG°_{sol} para cada equilíbrio. (Como fizemos na Seção 13.1, usamos o índice inferior "sol" para indicar que essas são grandezas termodinâmicas para a formação de uma solução.) Encontramos:

$$\Delta G^\circ_{sol}(NaCl) = (-261{,}9\ kJ/mol) + (-131{,}2\ kJ/mol) - (-384{,}0\ kJ/mol) = -9{,}1\ kJ/mol$$

$$\Delta G^\circ_{sol}(AgCl) = (+77{,}11\ kJ/mol) + (-131{,}2\ kJ/mol) - (-109{,}70\ kJ/mol) = +55{,}6\ kJ/mol$$

(b) Podemos escrever ΔG°_{sol} como a soma de um termo de entalpia, ΔH°_{sol}, e um termo de entropia, $-T\Delta S^\circ_{sol}$: $\Delta G^\circ_{sol} = \Delta H^\circ_{sol} + (-T\Delta G^\circ_{sol})$. É possível calcular os valores de ΔH°_{sol} e ΔS°_{sol} usando as equações 5.31 e 19.8. Podemos, então, calcular $-T\Delta S^\circ_{sol}$ a $T = 298$ K. Agora, todos esses cálculos são familiares. Os resultados estão resumidos na seguinte tabela:

Sal	ΔH°_{sol}	ΔS°_{sol}	$T\Delta S^\circ_{sol}$
NaCl	+3,6 kJ/mol	+43,2 kJ/mol	−12,9 kJ/mol
AgCl	+65,7 kJ/mol	+34,3 kJ/mol	−10,2 kJ/mol

Os termos de entropia para a solução dos dois sais são muito similares. Isso parece sensato porque cada processo de dissolução deve levar a um aumento similar na desordem, à medida que o sal é dissolvido em íons hidratados. ∞∞ (Seção 13.1) Em comparação, verificamos uma diferença muito grande no termo de entalpia para a solução de dois sais. A diferença nos valores de ΔG°_{sol} é governada pela diferença nos valores de ΔH°_{sol}.

(c) O produto de solubilidade, K_{ps}, é a constante de equilíbrio para o processo de dissolução. ∞∞ (Seção 17.4) Dessa forma, podemos relacionar K_{ps} diretamente a ΔG°_{sol}, usando a Equação 19.21

$$K_{ps} = e^{-\Delta G^\circ_{sol}/RT}$$

Podemos calcular os valores de K_{ps} da mesma maneira que aplicamos a Equação 19.21 no *Exercício resolvido 19.12*. Usamos os valores de ΔG°_{sol} que obtivemos no item (a), convertidos de kJ/mol para J/mol

$$NaCl: K_{ps} = [Na^+(aq)][Cl^-(aq)] = e^{-(-9.100)/[(8,314)(298)]} = e^{+3,7} = 40$$

$$AgCl: K_{ps} = [Ag^+(aq)][Cl^-(aq)] = e^{-(+55.600)/[(8,314)(298)]} = e^{-22,4} = 1,9 \times 10^{-10}$$

O valor calculado para K_{ps} de AgCl é muito próximo do listado no Apêndice D.

(d) Um sal solúvel é aquele que se dissolve apreciavelmente em água. ∞∞ (Seção 4.2) O valor de K_{ps} para NaCl é maior que 1, indicando que NaCl se dissolve em um grau extensivo. O valor de K_{ps} para AgCl é muito pequeno, mostrando que ele se dissolve muito pouco em água. O cloreto de prata deve ser considerado um sal insolúvel.

(e) Como esperávamos, o processo de dissolução tem valor positivo de ΔS para ambos os sais (veja a tabela no item (b) deste exercício). Como tal, o termo de entropia da variação de energia livre, $-T\Delta S^\circ_{sol}$, é negativo. Se admitirmos que ΔH°_{sol} e ΔS°_{sol} não variam muito com a temperatura, uma elevação em T servirá para fazer com que ΔG°_{sol} seja mais negativo. Assim, a força diretora para a dissolução dos sais aumentará com a elevação de T, de modo que podemos esperar que a solubilidade dos sais aumente com a elevação de T. Na Figura 13.18, vimos que a solubilidade de NaCl (e a solubilidade de quase todo sal) aumenta com a elevação da temperatura. ∞∞ (Seção 13.3)

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

PROCESSOS ESPONTÂNEOS (SEÇÃO 19.1) A maioria das reações e dos processos químicos possui um sentido inerente: é **espontânea** em um sentido e não espontânea no sentido inverso. A espontaneidade de um processo está relacionada ao caminho termodinâmico que o sistema toma do estado inicial para o estado final. Em um **processo reversível**, tanto o sistema quanto a sua vizinhança podem ser restaurados ao seu estado original, invertendo a variação. Em um **processo irreversível**, o sistema não pode retornar ao estado original sem que haja uma mudança permanente na vizinhança. Qualquer processo espontâneo é irreversível. Um processo que ocorre a uma temperatura constante é denominado **isotérmico**.

ENTROPIA E SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA (SEÇÃO 19.2) A natureza espontânea do processo está relacionada a uma função de estado termodinâmico chamada **entropia**, indicada como S. Para um processo que ocorre em temperatura constante, a variação de entropia do sistema é determinada pelo calor absorvido pelo sistema ao longo de um caminho reversível, dividido pela temperatura: $\Delta S = q_{rev}/T$. Para qualquer processo, a variação de entropia do universo é igual à variação de entropia do sistema mais a variação de entropia da vizinhança: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz}$ 0. A maneira com que a entropia controla a espontaneidade dos processos é determinada pela **segunda lei da termodinâmica**, segundo a qual, em um processo reversível, $\Delta S_{univ} = 0$; em um processo irreversível (espontâneo) $\Delta S_{univ} > 0$. Geralmente, os valores da entropia são expressos em unidades de joules por kelvin, J/K.

INTERPRETAÇÃO MOLECULAR DA ENTROPIA E TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA (SEÇÃO 19.3) Uma combinação específica de movimentos e localizações de átomos e moléculas de um sistema em determinado instante é chamada de **microestado**. A entropia de um sistema é a medida da sua aleatoriedade ou desordem e está relacionada ao número de microestados, W, correspondente ao estado do sistema: $S = k \ln W$. As moléculas podem realizar três tipos de movimentos: no **movimento translacional**, a molécula inteira move-se no espaço; no **movimento vibracional**, os átomos da molécula aproximam-se e afastam-se uns dos outros de maneira periódica, e no **movimento rotacional**, a molécula inteira gira como em pião. O número de microestados disponíveis, e portanto a entropia, aumenta quando há aumento de volume, temperatura ou movimento das moléculas, porque qualquer uma dessas variações aumenta as possíveis movimentações e localizações das moléculas. Como resultado, a entropia costuma aumentar quando líquidos ou soluções são formados a partir de sólidos, gases são formados a partir de sólidos ou líquidos; ou o número de moléculas de gás aumenta durante uma reação química. A **terceira lei da termodinâmica** afirma que a entropia de um sólido cristalino puro a 0 K é igual a zero.

VARIAÇÕES DA ENTROPIA NAS REAÇÕES QUÍMICAS (SEÇÃO 19.4) A terceira lei permite determinar valores de entropia para substâncias em diferentes temperaturas. Sob condições padrão, a entropia de um mol de uma substância é chamada **entropia molar padrão**, indicada como $S°$. A partir de valores tabelados de $S°$, podemos calcular a variação de entropia para qualquer processo sob condições padrão. Para um processo isotérmico, a variação de entropia na vizinhança é igual a $-\Delta H/T$.

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (SEÇÃO 19.5) A **energia livre de Gibbs** (ou simplesmente **energia livre**), G, é uma função de estado termodinâmico que combina as duas funções de estado, entalpia e entropia: $G = H - TS$. Para processos que ocorrem a temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes, o sinal de ΔG refere-se à espontaneidade do processo. Quando ΔG for negativo, o processo será espontâneo. Quando ΔG for positivo, o processo será não espontâneo, mas o processo inverso será espontâneo. No equilíbrio, o processo é reversível e ΔG, igual a zero. A energia livre também é uma medida do máximo trabalho útil que pode ser realizado por um sistema em um processo espontâneo. A variação da energia livre padrão, $\Delta G°$, para qualquer processo, pode ser calculada a partir de tabelas de **energia livre padrão de formação**, $\Delta G°_f$, que são definidas de maneira análoga a das entalpias padrão de formação, $\Delta G°_f$. O valor de $\Delta G°_f$ para um elemento puro em seu estado padrão é definido como zero.

ENERGIA LIVRE, TEMPERATURA E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (SEÇÕES 19.6 E 19.7) Geralmente, os valores de ΔH e ΔS não variam muito com a temperatura. Assim, a dependência de ΔG em relação à temperatura é regida sobretudo pelo valor de T na expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. O termo de entropia $-T\Delta S$ tem maior efeito na dependência de ΔG em relação à temperatura; com isso, também na espontaneidade do processo. Por exemplo, um processo para o qual $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, como a fusão do gelo, pode não ser espontâneo ($\Delta G > 0$) em baixas temperaturas e espontâneo ($\Delta G < 0$) em temperaturas mais altas. Sob condições não padrão, ΔG relaciona-se com $\Delta G°$ e com o valor do quociente de reação, Q: $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$. No equilíbrio ($\Delta G = 0$, $Q = K$), $\Delta G° = -RT \ln K$. Portanto, a variação da energia livre está diretamente relacionada à constante de equilíbrio para a reação. Essa relação pode explicar a dependência das constantes de equilíbrio com relação à temperatura.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Explicar o significado de processos espontâneo, reversível, irreversível e isotérmico (Seção 19.1).
- Definir entropia e segunda lei da termodinâmica (Seção 19.2).
- Explicar como a entropia de um sistema está relacionada ao número de microestados possíveis (Seção 19.3).

- Descrever os tipos de movimentos moleculares que uma molécula pode possuir (Seção 19.3).
- Prever o sinal de ΔS para processos físicos e químicos (Seção 19.3).
- Definir a terceira lei da termodinâmica (Seção 19.3).
- Calcular variações de entropia padrão para um sistema a partir das entropias molares padrão (Seção 19.4).
- Calcular variações de entropia na vizinhança para processos isotérmicos (Seção 19.4).
- Calcular a energia livre de Gibbs a partir da variação de entalpia e da variação de entropia a uma dada temperatura (Seção 19.5).
- Usar variações de energia livre para prever se reações são espontâneas (Seção 19.5).
- Calcular variações de energia livre padrão usando as energias livres padrão de formação (Seção 19.5)
- Prever o efeito da temperatura sobre a espontaneidade com base em ΔH e ΔS fornecidos (Seção 19.6).
- Calcular ΔG sob condições não padrão (Seção 19.7).
- Relacionar $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio (Seção 19.7).

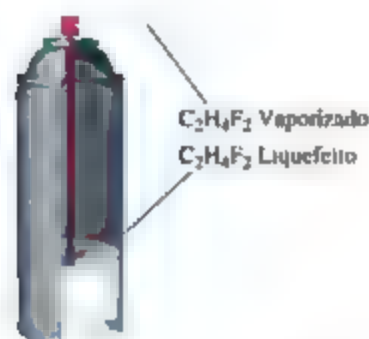
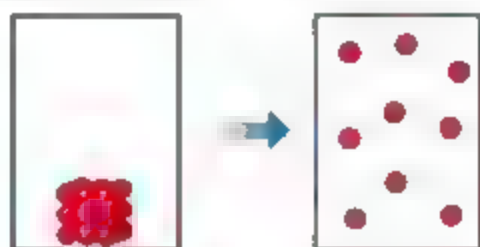
EQUAÇÕES-CHAVE

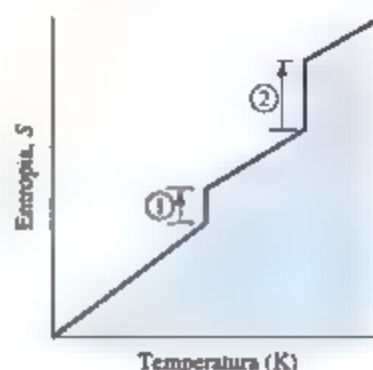
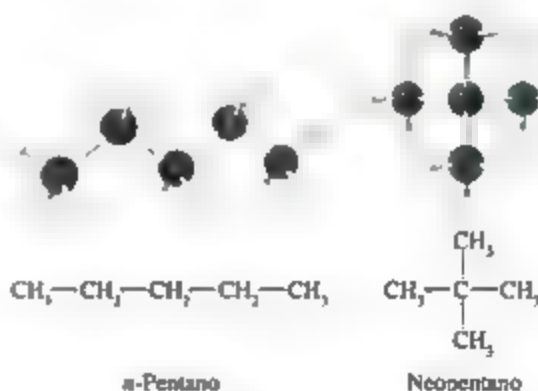
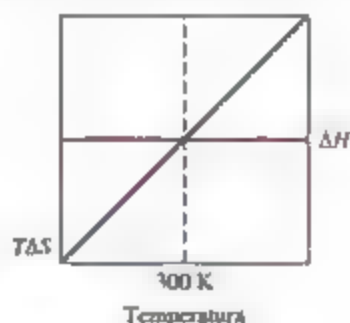
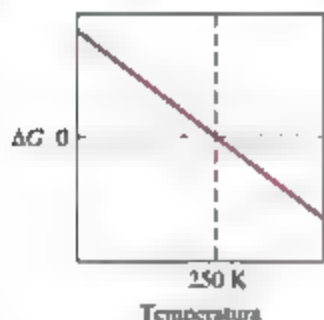
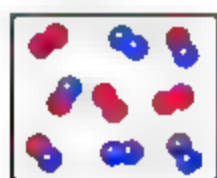
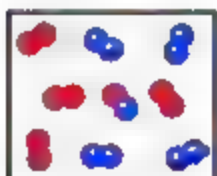
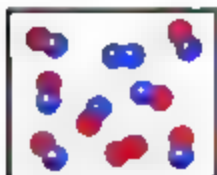
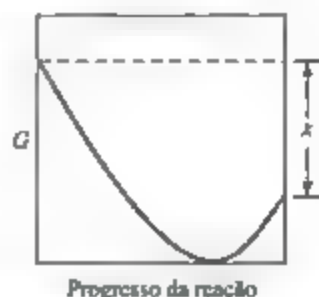
Equação	Nº	Descrição
$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ (T constante)	[19.2]	Relaciona variação de entropia ao calor absorvido ou liberado em um processo reversível
Processo reversível: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = 0$ *Processo irreversível:* $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} > 0$	[19.4]	Segunda lei da termodinâmica
$S = k \ln W$	[19.5]	Relaciona entropia ao número de microestados
$\Delta S° = \sum nS°(\text{produtos}) - \sum mS°(\text{reagentes})$	[19.8]	Calcula a variação de entropia padrão a partir de entropias molares padrão
$\Delta S_{viz} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T}$	[19.9]	A variação de entropia da vizinhança para um processo, à temperatura e pressão constantes
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	[19.11]	Calcula variação da energia livre de Gibbs a partir de variações de entalpia e entropia em temperatura constante
$\Delta G° = \sum n\Delta G_f°(\text{produtos}) - \sum m\Delta G_f°(\text{reagentes})$	[19.14]	Calcula a variação de energia livre padrão a partir de energias livres padrão de formação
Processo reversível: $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} = 0$ *Processo irreversível:* $\Delta G = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} < 0$	[19.17]	Relaciona a variação de energia livre com a reversibilidade de um processo em temperatura e pressão constantes
$\Delta G = -w_{máx}$	[19.18]	Relaciona a variação de energia livre ao trabalho máximo que um sistema pode realizar
$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$	[19.19]	Calcula variação de energia livre sob condições não padrão
$\Delta G° = -RT \ln K$	[19.20]	Relaciona a variação de energia livre padrão à constante de equilíbrio

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

19.1 Dois gases diferentes ocupam os dois bulbos mostrados na figura a seguir. Pense no processo que ocorre quando a válvula é aberta, assumindo que os gases se comportam de modo ideal. (a) Desenhe o estado final (de equilíbrio). (b) Determine os sinais de ΔH e ΔS do processo. (c) O processo que ocorre ao abrir a válvula é reversível? (d) Como o processo afeta a entropia da vizinhança? [Seções 19.1 e 19.2]

19.2 Como mostrado a seguir, um tipo de limpador de teclado de computador contém 1,1-difluoroetano liquefeito ($C_2H_4F_2$), um gás à pressão atmosférica. Ao apertar o bocal, o gás é vaporizado sob alta pressão. (a) Com base em sua experiência, a vaporização é um processo espontâneo em temperatura ambiente? (b) Definindo o 1,1-difluoroetano como sistema, pode-se esperar que q_{sis} do processo seja positivo ou negativo? (c) Determine se ΔS é positivo ou negativo para esse processo. (d) Considerando suas respostas para (a), (b) e (c), você acha que a operação desse produto depende mais da entalpia ou da entropia? [Seções 19.1 e 19.2]

19.3 (a) Quais são os sinais de ΔS e ΔH para o processo descrito aqui? (b) Se a energia pode fluir para dentro e para fora do sistema, mantendo uma temperatura constante durante o processo, o que pode ser dito sobre a variação de entropia da vizinhança como resultado desse processo? [Seções 19.2 e 19.5]

19.4 Determine os sinais de ΔH e ΔS para esta reação. Explique sua escolha. [Seção 19.3]

19.5 O diagrama a seguir mostra como a entropia varia com a temperatura para uma substância, que é um gás à maior temperatura mostrada. (a) Quais processos correspondem aos aumentos de entropia ao longo das linhas verticais assinaladas como 1 e 2? (b) Por que a variação de entropia para a linha 2 é maior do que para a 1? (c) Se essa substância for um cristal perfeito a $T = 0$ K, qual será o valor de S a essa temperatura? [Seção 19.3]

19.6 *Isômeros* são moléculas com a mesma fórmula química, mas diferentes arranjos de átomos, como mostrado a seguir para dois isômeros do pentano, C_5H_{12}. (a) Você espera uma diferença significativa na entalpia de combustão dos dois isômeros? Explique. (b) Qual isômero você acredita que tenha entropia molar padrão mais elevada? Explique. [Seção 19.4]

19.7 O diagrama a seguir mostra como ΔH (linha vermelha) e $T\Delta S$ (linha azul) variam com a temperatura para uma reação hipotética. (a) Qual é o significado do ponto a 300 K, em que ΔH e $T\Delta S$ são iguais? (b) Em que faixa de temperatura essa reação é espontânea? [Seção 19.6]

19.8 O diagrama a seguir mostra como ΔG varia conforme a temperatura para uma reação hipotética. (a) Em que temperatura o sistema está em equilíbrio? (b) Em que faixa de temperatura a reação é espontânea? (c) ΔH é positivo ou negativo? (d) ΔS é positivo ou negativo? [Seções 19.5 e 19.6]

19.9 Imagine uma reação $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2\,AB(g)$, com os átomos de A mostrados em vermelho no diagrama a seguir, e os de B em azul. (a) Se $K_c = 1$, qual caixa representa o sistema em equilíbrio? (b) Se $K_c = 1$, qual caixa representa o sistema em $Q < K_c$? (c) Classifique as caixas por ordem crescente de grandeza de ΔG para a reação. [Seções 19.5 e 19.7]

19.10 O diagrama a seguir mostra como a energia livre, G, varia durante uma reação hipotética $A(g) + B(g) \longrightarrow C(g)$. À esquerda estão os reagentes puros A e B, cada qual a 1 atm, e à direita está o produto puro, C, também a 1 atm. Indique se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa. (a) O mínimo no gráfico corresponde à mistura em equilíbrio dos reagentes e produtos dessa reação. (b) No equilíbrio, A e B reagiram totalmente, formando C puro. (c) A variação de entropia para essa reação é positiva. (d) O "x" no gráfico corresponde a ΔG da reação. (e) ΔG da reação corresponde à diferença entre a parte superior esquerda da curva e a parte inferior da curva. [Seção 19.7]

PROCESSOS ESPONTÂNEOS (SEÇÃO 19.1)

19.11 Identifique os processos espontâneos e os não espontâneos: (a) o amadurecimento de uma banana; (b) a dissolução de açúcar em uma xícara de café quente; (c) a reação de átomos de nitrogênio para formar moléculas de N_2 a 25 °C e 1 atm; (d) um relâmpago; (e) a formação de moléculas de CH_4 e de O_2 a partir de CO_2 e H_2O à temperatura ambiente e 1 atm de pressão.

19.12 Quais dos seguintes processos são espontâneos: (a) o derretimento de cubos de gelo a −10 °C e 1 atm de pressão; (b) a separação de uma mistura de N_2 e O_2 em duas amostras, sendo que uma é N_2 puro e outra é O_2 puro; (c) o alinhamento de limalha de ferro em um campo magnético; (d) a reação de gás hidrogênio com gás oxigênio para formar vapor d'água em temperatura ambiente; (e) a dissolução de $HCl(g)$ em água para formar ácido clorídrico concentrado.

19.13 (a) Reações químicas endotérmicas podem ser espontâneas? (b) Um processo que é espontâneo a determinada temperatura pode não ser espontâneo a uma temperatura diferente?

19.14 O hidrato cristalino $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O(s)$ perde água quando colocado em um recipiente grande, fechado e seco à temperatura ambiente:

$$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O(s) \longrightarrow Cd(NO_3)_2(s) + 4\,H_2O(g)$$

Esse processo é espontâneo e $\Delta H°$ é positivo em temperatura ambiente. (a) Qual é o sinal de $\Delta S°$ à temperatura ambiente? (b) Se o composto hidratado é colocado em um recipiente grande e fechado que já contém uma grande quantidade de vapor d'água, o $\Delta S°$ nessa reação sofrerá variação em temperatura ambiente?

19.15 Pense na vaporização da água líquida à pressão de 1 atm. (**a**) Esse processo é endotérmico ou exotérmico? (**b**) Em que faixa de temperatura, esse processo é espontâneo? (**c**) Em que faixa de temperatura é um processo não espontâneo? (**d**) Em que temperatura as duas fases estão em equilíbrio?

19.16 O ponto de congelamento normal do *n*-octano (C_8H_{18}) é −57 °C. (**a**) O congelamento de *n*-octano é um processo endotérmico ou exotérmico? (**b**) Em que faixa de temperatura esse processo é espontâneo? (**c**) Em que faixa de temperatura esse processo é não espontâneo? (**d**) Há alguma temperatura na qual as fases sólida e líquida de *n*-octano estejam em equilíbrio? Justifique sua resposta.

19.17 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (**a**) Se um sistema é submetido a um processo reversível, a entropia do universo aumenta. (**b**) Se um sistema é submetido a um processo reversível, a variação na entropia do sistema é equiparada por uma variação igual e oposta na entropia da vizinhança. (**c**) Se um sistema passa por um processo reversível, a variação na entropia do sistema deve ser igual a zero. (**d**) A maioria dos processos espontâneos na natureza é reversível.

19.18 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (**a**) Todos os processos espontâneos são irreversíveis. (**b**) A entropia do universo aumenta nos processos espontâneos. (**c**) A variação na entropia da vizinhança é igual em grandeza e tem sinal oposto à variação na entropia do sistema, em um processo irreversível. (**d**) A quantidade máxima de trabalho pode ser obtida de um sistema que passe por um processo irreversível, em comparação a um processo reversível.

19.19 Considere um processo em que um gás ideal varia do estado 1 para o estado 2 de modo que a sua temperatura varie de 300 K para 200 K. (**a**) A variação da temperatura depende de o processo ser reversível ou irreversível? (**b**) Esse processo é isotérmico? (**c**) A variação na energia interna, ΔE, depende do caminho tomado para efetuar essa mudança de estado?

19.20 Um sistema vai do estado 1 para o estado 2 e volta ao estado 1. (**a**) ΔE tem a mesma grandeza tanto no processo de ida quanto no processo de volta? (**b**) Sem informações adicionais, pode-se concluir que a quantidade de calor transferida para o sistema, ao passar do estado 1 para o estado 2, é igual ou diferente quando comparado à passagem do estado 2 de volta ao estado 1? (**c**) Suponha que as variações de estado sejam processos reversíveis. O trabalho realizado pelo sistema ao passar do estado 1 para o estado 2 é igual ou diferente quando comparado à passagem do estado 2 de volta ao estado 1?

19.21 Imagine um sistema que consiste em um cubo de gelo. (**a**) Sob quais condições o cubo de gelo poderia derreter de modo reversível? (**b**) Se o cubo de gelo se funde reversivelmente, ΔE é igual a zero no processo?

19.22 Analise o que acontece quando uma amostra do explosivo TNT (Seção 8.8, *Química aplicada: explosivos e Alfred Nobel*) é detonada sob pressão atmosférica. (**a**) A detonação é um processo espontâneo? (**b**) Qual é o sinal de q para esse processo? (**c**) É possível determinar se w é positivo, negativo ou igual a zero no processo? Justifique sua resposta. (**d**) É possível determinar o sinal de ΔE no processo? Justifique sua resposta.

ENTROPIA E SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA (SEÇÃO 19.2)

19.23 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (**a**) ΔS para um processo isotérmico depende da temperatura e da quantidade de calor transferido de modo reversível. (**b**) ΔS é uma função de estado. (**c**) A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia do sistema aumenta para todos os processos espontâneos.

19.24 Suponha que vamos vaporizar um mol de água no estado líquido a 25 °C e outro mol de água a 100 °C. (**a**) Assumindo que a entalpia de vaporização da água não varie muito entre 25 °C e 100 °C, qual processo envolve a maior variação na entropia? (**b**) A variação de entropia em qualquer processo depende da realização do processo de modo reversível ou não? Explique.

19.25 O ponto de ebulição normal do $Br_2(l)$ é 58,8 °C, e sua entalpia molar de vaporização é ΔH_{vap} = 29,6 kJ/mol. (**a**) Quando $Br_2(l)$ ferve em seu ponto de ebulição normal, sua entropia aumenta ou diminui? (**b**) Calcule o valor de ΔS quando 1,00 mol de $Br_2(l)$ é vaporizado a 58,8°C

19.26 O gálio elementar (Ga) congela a 29,8 °C, e sua entalpia molar de fusão é ΔH_{fus} = 5,59 kJ/mol. (**a**) Quando o gálio fundido se solidifica em Ga(*s*) em seu ponto de fusão normal, ΔS é positivo ou negativo? (**b**) Calcule o valor de ΔS quando 60,0 g de Ga(*l*) se solidifica a 29,8 °C.

19.27 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (**a**) A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia é conservada. (**b**) Se a entropia do sistema aumenta durante um processo reversível, a variação de entropia da vizinhança deve diminuir no mesmo montante. (**c**) Em determinado processo espontâneo, o sistema é submetido a uma variação de entropia de 4,2 J/K; consequentemente, a variação de entropia da vizinhança deve ser −4,2 J/K.

19.28 (**a**) A entropia da vizinhança aumenta em processos espontâneos? (**b**) Em determinado processo

espontâneo, a entropia do sistema diminui. O que podemos concluir a respeito do sinal e da magnitude de ΔS_{viz}? (c) Durante certo processo reversível, a vizinhança é submetida a uma variação de entropia, $\Delta S_{viz} = -78$ J/K. Qual é a variação de entropia do sistema para esse processo?

19.29 (a) Que sinal de ΔS se pode esperar quando o volume de 0,200 mol de um gás ideal a 27 °C é aumentado isotermicamente a partir de um volume inicial de 10,0 L? (b) Se o volume final é 18,5 L, calcule a variação de entropia para o processo. (c) É preciso especificar a temperatura para calcular a variação de entropia? Explique.

19.30 (a) Que sinal de ΔS se pode esperar quando a pressão sobre 0,600 mol de um gás ideal a 350 K é aumentada isotermicamente a partir de uma pressão inicial de 0,750 atm? (b) Se a pressão final sobre o gás é 1,20 atm, calcule a variação de entropia para o processo. (c) É preciso especificar a temperatura para calcular a variação de entropia? Explique.

INTERPRETAÇÃO MOLECULAR DA ENTROPIA E TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA (SEÇÃO 19.3)

19.31 Para a expansão isotérmica de um gás no vácuo, $\Delta E = 0$, $q = 0$ e $w = 0$. (a) Esse é um processo espontâneo? (b) Explique por que nenhum trabalho é realizado pelo sistema durante esse processo. (c) Qual é a "força propulsora" para a expansão do gás: entalpia ou entropia?

19.32 (a) Qual é a diferença entre *estado* e *microestado* de um sistema? (b) À medida que um sistema vai do estado A para o estado B, sua entropia diminui. O que se pode dizer sobre o número de microestados correspondente a cada estado? (c) Em determinado processo espontâneo, o número de microestados disponíveis ao sistema diminui. O que pode ser concluído sobre o sinal de ΔS_{viz}?

19.33 Cada uma das seguintes variações aumenta, diminui ou não tem efeito sobre o número de microestados disponíveis para um sistema: (a) aumento da temperatura, (b) diminuição do volume, (c) variação de estado líquido para gasoso?

19.34 (a) Com base no calor de vaporização apresentado no Apêndice B, calcule a variação de entropia para a vaporização de água a 25 °C e a 100 °C. (b) De acordo com o seu conhecimento sobre microestados e a estrutura da água líquida, explique a diferença nesses dois valores.

19.35 (a) Qual sinal se pode esperar para ΔS de uma reação química em que 2 mols de reagentes gasosos são convertidos em 3 mols de produtos gasosos? (b) Para qual dos processos vistos no Exercício 19.11 a entropia do sistema aumenta?

19.36 (a) Em uma reação química, dois gases são combinados para formar um sólido. Qual sinal se pode esperar para ΔS? (b) Como a entropia do sistema varia no processo descrito no Exercício 19.12?

19.37 A entropia do sistema aumenta, diminui ou não é alterada quando (a) um sólido se funde, (b) um gás se liquefaz, (c) um sólido sublima?

19.38 A entropia do sistema aumenta, diminui ou não é alterada quando (a) a temperatura do sistema aumenta, (b) o volume de um gás aumenta, (c) volumes iguais de etanol e água são misturados para formar uma solução?

19.39 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (a) A terceira lei da termodinâmica afirma que a entropia de um cristal perfeito, puro, em zero absoluto aumenta com a massa do cristal. (b) O "movimento translacional" de moléculas refere-se à sua variação na localização espacial em função do tempo. (c) Os movimentos rotacionais e vibracionais contribuem para a entropia em gases atômicos, como He e Xe. (d) Quanto maior for o número de átomos em uma molécula, mais graus de liberdade de movimento de rotação e vibracional ela provavelmente terá.

19.40 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (a) Diferentemente da entalpia, em que podemos determinar apenas as variações em H, para entropia podemos determinar os valores absolutos de S. (b) Se você aquecer um gás como o CO_2, vai aumentar seus graus de movimento translacional, rotacional e vibracional. (c) $CO_2(g)$ e $Ar(g)$ têm quase a mesma massa molar; a uma dada temperatura, terão o mesmo número de microestados.

19.41 Para cada um dos seguintes pares, escolha a substância com a maior entropia por mol em uma dada temperatura: (a) $Ar(l)$ ou $Ar(g)$; (b) $He(g)$ a 3 atm de pressão ou $He(g)$ a 1,5 atm de pressão; (c) 1 mol de $Ne(g)$ em 15,0 L ou 1 mol de $Ne(g)$ em 1,50 L; (d) $CO_2(g)$ ou $CO_2(s)$.

19.42 Para cada um dos seguintes pares, indique qual substância possui a maior entropia padrão: (a) 1 mol de $P_4(g)$ a 300 °C, 0,01 atm ou 1 mol de $As_4(g)$ a 300 °C, 0,01 atm; (b) 1 mol de $H_2O(g)$ a 100 °C,1 atm ou 1 mol de $H_2O(l)$ a 100 °C, 1 atm; (c) 0,5 mol de $N_2(g)$ a 298 K, 20 L de volume ou 0,5 mol de $CH_4(g)$ a 298 K, 20 L de volume; (d) 100 g de $Na_2SO_4(s)$ a 30 °C ou 100 g de $Na_2SO_4(aq)$ a 30 °C.

19.43 Determine o sinal da variação de entropia do sistema para cada uma das seguintes reações:

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

(b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

(c) $3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(g)$

(d) $Al_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Al(s) + 3H_2O(g)$

19.44 Determine o sinal de ΔS_{viz} para cada um dos seguintes processos: **(a)** Ouro fundido se solidifica. **(b)** Cl_2 gasoso é dissociado na atmosfera para formar átomos de Cl gasoso. **(c)** CO gasoso reage com H_2 gasoso para formar metanol líquido, CH_3OH. **(d)** Fosfato de cálcio precipita-se ao misturar com $Ca(NO_3)_2(aq)$ e $(NH_4)_3PO_4(aq)$.

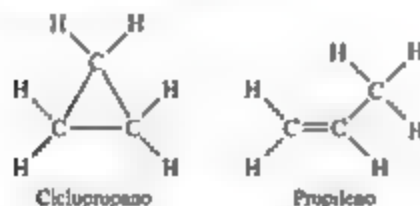
VARIAÇÕES DA ENTROPIA NAS REAÇÕES QUÍMICAS (SEÇÃO 19.4)

19.45 **(a)** Com base na Figura 19.12 como modelo, represente graficamente de que forma a entropia da água varia quando ela é aquecida de −50 °C a 110 °C no nível do mar. Demonstre as temperaturas em que há aumentos verticais na entropia. **(b)** Qual processo tem a maior variação de entropia: gelo derretendo ou água fervente? Explique.

19.46 O propanol (C_3H_7OH) funde-se a −126,5 °C e entra em ebulição a 97,4 °C. Faça um esboço qualitativo de como a entropia absoluta varia à medida que o vapor de propanol a 150 °C e 1 atm é resfriado a propanol sólido a −150 °C e 1 atm.

19.47 Em cada um dos seguintes pares, qual composto pode-se esperar que tenha a maior entropia molar padrão: **(a)** $C_2H_2(g)$ ou $C_2H_6(g)$, **(b)** $CO_2(g)$ ou $CO(g)$?

19.48 O ciclopropano e o propileno são isômeros que têm, ambos, a fórmula C_3H_6. Com base nas estruturas moleculares mostradas, qual desses isômeros pode-se esperar que tenha a entropia absoluta mais alta a 25 °C?

Ciclopropano   Propileno

19.49 Consulte o Apêndice C para comparar as entropias padrão a 25 °C para os seguintes pares de substâncias: **(a)** Sc(*s*) e Sc(*g*); **(b)** $NH_3(g)$ e $NH_3(aq)$, **(c)** 1 mol de $P_4(g)$ e 2 mols de $P_2(g)$; **(d)** C(grafite) e C(diamante).

19.50 Consulte o Apêndice C para comparar as entropias padrão a 25 °C para os seguintes pares de substâncias. **(a)** CuO(*s*) e $Cu_2O(s)$; **(b)** 1 mol de $N_2O_4(g)$ e 2 mols de $NO_2(g)$; **(c)** $SiO_2(s)$ e $CO_2(g)$; **(d)** CO(*g*) e $CO_2(g)$.

[19.51] As entropias padrão a 298 K para alguns elementos do grupo 4A são: C(*s*, diamante) = 2,43 J/mol-K; Si(*s*) = 18,81 J/mol-K, Ge(*s*) = 31,09 J/mol-K e Sn(*s*) = 51,81 J/mol-K. Todos, com exceção de Sn, têm a mesma estrutura (diamante). Como você explica a tendência nos valores de $S°$?

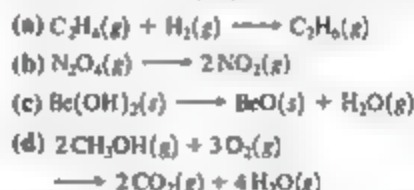
[19.52] Três das formas do carbono elementar são o grafite, o diamante e o buckminsterfulereno ou fulereno. As entropias a 298 K para grafite e diamante são listadas no Apêndice C. **(a)** Explique a diferença nos valores de $S°$ de grafite e diamante, considerando suas estruturas (Figura 12.29). **(b)** O que se espera para o valor de $S°$ do fulereno (Figura 12.47) em relação aos valores para grafite e diamante? Justifique a sua resposta.

19.53 Com base nos valores de $S°$ do Apêndice C, calcule os valores de $\Delta S°$ para as seguintes reações. Em cada caso, explique o sinal de $\Delta S°$.

(a) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

(b) $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

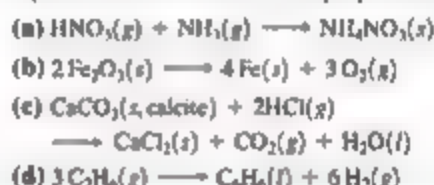
(c) $Be(OH)_2(s) \longrightarrow BeO(s) + H_2O(g)$

(d) $2CH_3OH(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g)$

19.54 Calcule os valores de $\Delta S°$ para as seguintes reações, com base nos valores de $S°$ tabelados no Apêndice C. Em cada caso, explique o sinal de $S°$.

(a) $HNO_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$

(b) $2Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$

(c) $CaCO_3(s, \text{calcita}) + 2HCl(g) \longrightarrow CaCl_2(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$

(d) $3C_2H_4(g) \longrightarrow C_6H_6(l) + 6H_2(g)$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS (SEÇÕES 19.5 E 19.6)

19.55 **(a)** Para um processo que ocorre a temperatura constante, a variação na energia livre de Gibbs depende de variações na entalpia e na entropia do sistema? **(b)** Para determinado processo que ocorre com *T* e *P* constantes, o valor de ΔG é positivo. O processo é espontâneo? **(c)** Se ΔG para um processo é grande, a velocidade em que ele acontece é alta?

19.56 **(a)** A variação de energia livre padrão, $\Delta G°$, é sempre maior que ΔG? **(b)** Para qualquer processo que ocorre com temperatura e pressão constantes, qual é o significado de $\Delta G = 0$? **(c)** Para determinado processo, ΔG é grande e negativo. Isso significa que o processo tem necessariamente uma barreira de ativação baixa?

19.57 Para determinada reação química, $\Delta H° = -35,4$ kJ e $\Delta S° = -85,5$ J/K. **(a)** A reação é exotérmica ou endotérmica? **(b)** A reação leva a um aumento ou a uma diminuição na aleatoriedade ou desordem do sistema? **(c)** Calcule $\Delta G°$ para a reação a 298 K. **(d)** A reação é espontânea a 298 K sob condições padrão?

19.58 Determinada reação tem $\Delta H° = +23,7$ kJ e $\Delta S° = +52,4$ J/K. **(a)** A reação é exotérmica ou endotérmica? **(b)** A reação leva a um aumento ou a uma diminuição na aleatoriedade ou desordem do

sistema? (c) Calcule $\Delta G°$ para a reação a 298 K. (d) A reação é espontânea a 298 K sob condições padrão?

19.59 Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a 298 K para cada uma das seguintes reações.

(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,HF(g)$

(b) $C(s, \text{grafite}) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g)$

(c) $2\,PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,POCl_3(g)$

(d) $2\,CH_3OH(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + 2\,H_2O(g)$

19.60 Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a 25 °C para cada uma das seguintes reações.

(a) $4\,Cr(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Cr_2O_3(s)$

(b) $BaCO_3(s) \longrightarrow BaO(s) + CO_2(g)$

(c) $2\,P(s) + 10\,HF(g) \longrightarrow 2\,PF_5(g) + 5\,H_2(g)$

(d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$

19.61 Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ para as seguintes reações. Indique se cada reação é espontânea a 298 K sob condições padrão.

(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$

(b) $NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$

(c) $6\,Cl_2(g) + 2\,Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4\,FeCl_3(s) + 3\,O_2(g)$

(d) $SO_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow S(s) + 2\,H_2O(g)$

19.62 Com base nos dados do Apêndice C, calcule a variação na energia livre de Gibbs para cada uma das seguintes reações. Em cada caso, indique se a reação é espontânea a 298 K sob condições padrão.

(a) $2\,Ag(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AgCl(s)$

(b) $P_4O_{10}(s) + 16\,H_2(g) \longrightarrow 4\,PH_3(g) + 10\,H_2O(g)$

(c) $CH_4(g) + 4\,F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) + 4\,HF(g)$

(d) $2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

19.63 O octano (C_8H_{18}) é um hidrocarboneto líquido à temperatura ambiente, sendo o principal componente da gasolina. (a) Escreva uma equação balanceada para a combustão de $C_8H_{18}(l)$, formando $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. (b) Sem usar dados termoquímicos, determine se $\Delta G°$ para essa reação é mais negativo ou menos negativo do que $\Delta H°$.

19.64 O dióxido de enxofre reage com óxido de estrôncio como segue:

$$SO_2(g) + SrO(g) \longrightarrow SrSO_3(s)$$

(a) Sem utilizar dados termodinâmicos, determine se $\Delta G°$ para essa reação é mais ou menos negativo que $\Delta H°$. (b) Dispondo apenas dos dados de entalpia padrão para essa reação, estime o valor de $\Delta G°$ a 298 K usando os dados do Apêndice C para outras substâncias.

19.65 Classifique cada uma das seguintes reações como um dos quatro tipos possíveis, resumidos na Tabela 19.3: (i) espontânea em todas as temperaturas; (ii) não espontânea em qualquer temperatura; (iii) espontânea em baixa *T*, mas não espontânea em alta *T*; (iv) espontânea em alta *T*, mas não espontânea em baixa *T*

(a) $N_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,NF_3(g)$
$\Delta H° = -249$ kJ; $\Delta S° = -278$ J/K

(b) $N_2(g) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NCl_3(g)$
$\Delta H° = 460$ kJ; $\Delta S° = -275$ J/K

(c) $N_2F_4(g) \longrightarrow 2\,NF_2(g)$
$\Delta H° = 85$ kJ; $\Delta S° = 198$ J/K

19.66 A partir dos valores dados para $\Delta H°$ e $\Delta S°$, calcule $\Delta G°$ para cada uma das seguintes reações a 298 K. Se a reação não for espontânea sob condições padrão a 298 K, em que temperatura (se houver alguma) ela se tornaria espontânea?

(a) $2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$
$\Delta H° = -844$ kJ; $\Delta S° = -165$ J/K

(b) $2\,POCl_3(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(g) + O_2(g)$
$\Delta H° = 572$ kJ; $\Delta S° = 179$ J/K

19.67 Uma reação sob pressão constante é quase espontânea a 390 K. A variação de entalpia para a reação é +23,7 kJ. Estime ΔS para a reação.

19.68 Uma reação sob pressão constante é quase espontânea a 45 °C. A variação de entropia para a reação é 72 J/K. Estime ΔH

19.69 Para uma reação em particular, $\Delta H = -32$ kJ e $\Delta S = -98$ J/K. Suponha que ΔH e ΔS não variam com a temperatura. (a) Em que temperatura a reação terá $\Delta G = 0$? (b) Se *T* for elevada acima do valor encontrado no item (a), a reação será espontânea ou não espontânea?

19.70 As reações em que uma substância se decompõe pela perda de CO são chamadas reações de *descarboxilação*. A descarboxilação do ácido acético procede da seguinte maneira:

$$CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_3OH(g) + CO(g)$$

Com base nos dados do Apêndice C, calcule a temperatura mínima na qual esse processo será espontâneo sob condições padrão. Suponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variem com a temperatura.

19.71 Considere a seguinte reação entre óxidos de nitrogênio:

$$NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$$

(a) Com base nos dados do Apêndice C, determine como ΔG varia com o aumento da tempe-

ratura para a reação. (b) Calcule $\Delta G°$ a 800 K, assumindo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variem com a temperatura. Sob condições padrão, a reação é espontânea a 800 K? (c) Calcule ΔG a 1.000 K. A reação é espontânea sob condições padrão a essa temperatura?

19.72 O metanol (CH_3OH) pode ser preparado pela oxidação controlada do metano:

$$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

(a) Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para essa reação. (b) ΔG para a reação vai aumentar, diminuir ou permanecer inalterada com o aumento da temperatura? (c) Calcule $\Delta G°$ a 298 K. Sob condições padrão, a reação é espontânea a essa temperatura? (d) Existe uma temperatura na qual a reação estaria em equilíbrio sob condições padrão e que seja baixa o suficiente para que os compostos envolvidos sejam provavelmente estáveis?

19.73 (a) Com base nos dados do Apêndice C, calcule o ponto de ebulição do benzeno, $C_6H_6(l)$. (b) Use uma fonte de referência, como o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, para encontrar o ponto de ebulição experimental do benzeno. Como se explica qualquer divergência entre a sua resposta no item (a) e o valor experimental?

19.74 (a) Com base nos dados do Apêndice C, estime a temperatura na qual a variação de energia livre seja igual a zero para a transformação de $I_2(s)$ para $I_2(g)$. Que suposições você terá de fazer para chegar a essa estimativa? (b) Use uma fonte de referência, como *Web Elements* (www.webelements.com) para encontrar os pontos de fusão e ebulição experimentais do I_2. (c) Qual dos valores no item (b) é mais próximo ao valor obtido no item (a)? Você pode explicar por que isso acontece?

19.75 O gás acetileno, $C_2H_2(g)$, é usado em soldagem. (a) Escreva uma equação balanceada para a combustão do gás acetileno em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. (b) Qual é a quantidade de calor produzida pela queima de um mol de C_2H_2 sob condições padrão se os reagentes e os produtos são levados a 298 K? (c) Qual é a quantidade máxima de trabalho útil que pode ser realizada por essa reação sob condições padrão?

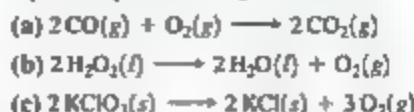
19.76 O metano (CH_4) é o principal combustível para veículos a gás natural de alta eficiência. (a) Quanto calor é produzido na queima de 1 mol de $CH_4(g)$ sob condições padrão se reagentes e produtos são levados a 298 K e $H_2O(l)$ é formado? (b) Qual é a quantidade máxima de trabalho útil que pode ser realizado sob condições padrão por esse sistema?

ENERGIA LIVRE E EQUILÍBRIO (SEÇÃO 19.7)

19.77 Indique se ΔG aumenta, diminui ou não é alterado para cada uma das seguintes reações à medida que a pressão parcial de O_2 é aumentada:

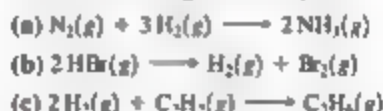
(a) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$

(b) $2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

(c) $2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$

19.78 Indique se ΔG aumenta, diminui ou não é alterado quando a pressão parcial de H_2 é aumentada em cada uma das seguintes reações:

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

(b) $2\,HBr(g) \longrightarrow H_2(g) + Br_2(g)$

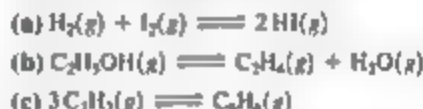
(c) $2\,H_2(g) + C_2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

19.79 Considere a reação $2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$. (a) Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K. (b) Calcule ΔG a 298 K se as pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 forem 0,40 atm e 1,60 atm, respectivamente.

19.80 Considere a reação $3\,CH_4(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 2\,H_2(g)$. (a) Utilizando os dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K. (b) Calcule ΔG a 298 K se a mistura da reação consistir em 40,0 atm de CH_4, 0,0100 atm de $C_3H_8(g)$ e 0,0180 atm de H_2

19.81 Com base nos dados do Apêndice C, calcule a constante de equilíbrio, K, e $\Delta G°$ a 298 K para cada uma das seguintes reações:

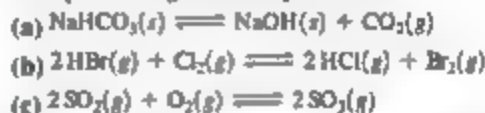
(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$

(b) $C_2H_5OH(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2O(g)$

(c) $3\,C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$

19.82 Utilizando os dados do Apêndice C, escreva a expressão do equilíbrio constante e calcule o valor da constante de equilíbrio e a variação de energia livre para as seguintes reações a 298 K.

(a) $NaHCO_3(s) \rightleftharpoons NaOH(s) + CO_2(g)$

(b) $2\,HBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) + Br_2(g)$

(c) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$

19.83 Analise a decomposição do carbonato de bário:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$$

Com base nos dados do Apêndice C, calcule a pressão de equilíbrio de CO_2 no sistema a (a) 298 K e (b) 1 100 K.

19.84 Considere a seguinte reação:

$$PbCO_3(s) \rightleftharpoons PbO(s) + CO_2(g)$$

Com base nos dados do Apêndice C, calcule a pressão de equilíbrio de CO_2 no sistema a (a) 400 °C e (b) 180 °C.

19.85 O valor de K_a para o ácido nitroso (HNO_2) a 25 °C é dado no Apêndice D. (a) Escreva a equação

química para o equilíbrio correspondente à K_a. (b) Empregando o valor de K_a, calcule $\Delta G°$ para a dissociação do ácido nitroso em solução aquosa. (c) Qual é o valor de ΔG no equilíbrio? (d) Qual é o valor de ΔG quando $[H^+] = 5{,}0 \times 10^{-2}$ *M*, $[NO_2^-] = 6{,}0 \times 10^{-4}$ *M* e $[HNO_2] = 0{,}20$ *M*?

19.86 K_b para a metilamina (CH_3NH_2) a 25 °C é dado no Apêndice D. (a) Escreva a equação química para o equilíbrio correspondente à K_b. (b) Utilizando o valor de K_b, calcule $\Delta G°$ para o equilíbrio no item (a). (c) Qual é o valor de ΔG no equilíbrio? (d) Qual é o valor de ΔG quando $[H^+] = 6{,}7 \times 10^{-9}$ *M*, $[CH_3NH_3^+] = 2{,}4 \times 10^{-3}$ *M* e $[CH_3NH_2] = 0{,}098$ *M*?

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

19.87 (a) Quais das quantidades termodinâmicas *T*, *E*, *q*, *w* e *S* são funções de estado? (b) Quais dependem do caminho tomado de um estado para outro? (c) Quantos caminhos *reversíveis* existem entre dois estados de um sistema? (d) Para um processo isotérmico reversível, escreva uma expressão para ΔE em termos de *q* e *w* e uma expressão para ΔS em termos de *q* e *T*.

19.88 Indique se cada uma das seguintes afirmativas é verdadeira ou falsa. Caso seja falsa, corrija-a. (a) A viabilidade da produção de NH_3 a partir de N_2 e H_2 depende inteiramente do valor de ΔH para o processo $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$. (b) A reação de Na(*s*) com $Cl_2(g)$ para formar NaCl(*s*) é um processo espontâneo. (c) Um processo espontâneo pode, em princípio, ser conduzido reversivelmente. (d) De modo geral, processos espontâneos requerem que seja realizado trabalho para forçá-los a ocorrer. (e) Processos espontâneos são exotérmicos e levam a um grau mais elevado de ordem no sistema.

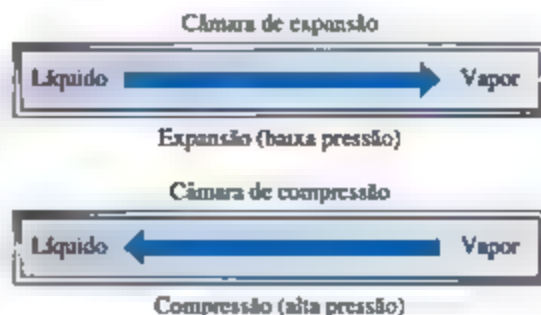
19.89 Para cada um dos seguintes processos, indique se os sinais de ΔS e ΔH devem ser positivos, negativos ou aproximadamente zero. (a) Um sólido sublima. (b) A temperatura de uma amostra de Co(*s*) é reduzida de 60 °C para 25 °C. (c) O álcool etílico evapora de uma proveta. (d) Uma molécula diatômica se dissocia em átomos. (e) Um pedaço de carvão entra em combustão para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$.

19.90 A reação $2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$ é altamente espontânea. Um colega de classe calcula a variação de entropia para essa reação e obtém um valor altamente negativo para $\Delta S°$. Será que seu colega cometeu algum erro no cálculo? Explique.

[19.91] Suponha que quatro moléculas de gás sejam colocadas dentro do frasco esquerdo do aparato na Figura 19.6(a). Inicialmente, o frasco à direita é evacuado e o seu registro é fechado. (a) Depois que o registro for aberto, quantos arranjos diferentes de moléculas serão possíveis? (b) Quantos dos arranjos do item (a) têm todas as moléculas dentro do frasco à esquerda? (c) Como a resposta no item (b) explica a expansão espontânea do gás?

[19.92] Imagine um sistema composto por dois dados de jogo padrão, sendo que o estado do sistema é definido pela soma dos valores apresentados nas faces voltadas para cima. (a) Os dois arranjos de faces superiores mostrados a seguir podem ser considerados dois possíveis microestados do sistema. Explique. (b) A qual estado cada microestado corresponde? (c) Quantos estados possíveis existem para o sistema? (d) Determine um ou mais estados que tenham a maior entropia. Explique. (e) Determine um ou mais estados que tenham a menor entropia. Explique. (f) Calcule a entropia absoluta do sistema de dois dados.

19.93 O nitrato de amônio é dissolvido de modo espontâneo e endotérmico em água à temperatura ambiente. O que se pode deduzir sobre o sinal de ΔS para esse processo em solução?

[19.94] Um condicionador de ar padrão envolve um *refrigerante* que, hoje em dia, é tipicamente um hidrocarboneto fluorado, como CH_2F_2. Um refrigerante de ar-condicionado tem a propriedade de ser prontamente vaporizado à pressão atmosférica e facilmente comprimido à fase líquida sob pressão aumentada. A operação de um aparelho desse tipo pode ser pensada como um sistema fechado composto pelo refrigerante, que passa pelas duas fases mostradas a seguir (a circulação de ar não é mostrada neste diagrama).

Durante a *expansão*, o refrigerante líquido é liberado para uma câmara de expansão a baixa pressão, em que evapora. Em seguida, o vapor passa por *compressão* a alta pressão para voltar à fase líquida em uma câmara de compressão. **(a)** Qual é o sinal de q para a expansão? **(b)** Qual é o sinal de q para a compressão? **(c)** Em um sistema de ar-condicionado central, uma câmara fica dentro de casa e a outra, fora. Onde fica cada câmara e por quê? **(d)** Imagine que uma amostra de líquido refrigerante é submetida a expansão seguida de compressão, de modo que retorne ao seu estado original. Pode-se esperar que esse seja um processo reversível? **(e)** Suponha que uma casa e o seu exterior estejam inicialmente a 31 °C. Algum tempo depois de ligado o ar-condicionado, a casa é refrigerada a 24 °C. Esse processo é espontâneo ou não espontâneo?

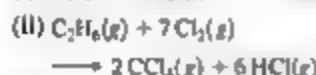
[19.95] Segundo a *regra de Trouton*, para muitos líquidos em seus pontos de ebulição normais, a entropia molar padrão de vaporização é de cerca de 88 J/mol K. **(a)** Calcule o ponto de ebulição normal do bromo, Br_2, determinando $\Delta H°_{vap}$ para Br_2 com base nos dados do Apêndice C. Suponha que $\Delta H°_{vap}$ permanece constante com a temperatura e que a regra de Trouton se aplica. **(b)** Consulte o ponto de ebulição normal de Br_2 em um manual de química ou no site da *Web Elements* (www.webelements.com) e compare-o ao seu cálculo. Quais são as possíveis fontes de erro, ou suposições incorretas, no cálculo?

[19.96] Para a maioria dos compostos listados no Apêndice C, o valor de $\Delta G°_f$ é mais positivo (ou menos negativo) do que o valor de $\Delta H°_f$. **(a)** Explique essa observação, usando $NH_3(g)$, $CCl_4(l)$ e $KNO_3(s)$ como exemplos. **(b)** Uma exceção a essa observação é $CO(g)$. Explique a tendência nos valores de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ para essa molécula.

19.97 Considere as três seguintes reações:

(i) $Ti(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(g)$

(ii) $C_2H_6(g) + 7\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,CCl_4(g) + 6\,HCl(g)$

(iii) $BaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow BaCO_3(s)$

(a) Para cada uma das reações, use os dados do Apêndice C para calcular $\Delta H°$, $\Delta G°$, K e $\Delta S°$ a 25 °C. **(b)** Quais dessas reações são espontâneas sob condições padrão a 25 °C? **(c)** Para cada uma das reações, determine a forma como a energia livre varia com o aumento da temperatura.

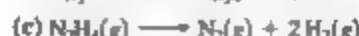
19.98 Com base nos dados do Apêndice C e conhecendo as pressões listadas, calcule K_p e ΔG para cada uma das seguintes reações.

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

$P_{N_2} = 2{,}6$ atm, $P_{H_2} = 5{,}9$ atm, $P_{NH_3} = 1{,}2$ atm

(b) $2\,N_2H_4(g) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$

$P_{N_2H_4} = P_{NO_2} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ atm, $P_{N_2} = 0{,}5$ atm, $P_{H_2O} = 0{,}3$ atm

(c) $N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2(g)$

$P_{N_2H_4} = 0{,}5$ atm, $P_{N_2} = 1{,}5$ atm, $P_{H_2} = 2{,}5$ atm

19.99 **(a)** Para cada uma das seguintes reações, determine o sinal de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ sem fazer cálculos. **(b)** Com base em seu conhecimento geral de química, determine qual dessas reações terá $K > 1$. **(c)** Em cada caso, indique se K deve aumentar ou diminuir com o aumento da temperatura.

(i) $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,MgO(s)$

(ii) $2\,KI(s) \rightleftharpoons 2\,K(g) + I_2(g)$

(iii) $Na_2(g) \rightleftharpoons 2\,Na(g)$

(iv) $2\,V_2O_5(s) \rightleftharpoons 4\,V(s) + 5\,O_2(g)$

19.100 O ácido acético pode ser fabricado pela combinação de metanol com monóxido de carbono, um exemplo de uma reação de *carboxilação*.

$$CH_3OH(l) + CO(g) \longrightarrow CH_3COOH(l)$$

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação a 25 °C. **(b)** Industrialmente, essa reação ocorre a temperaturas acima de 25 °C. Um aumento na temperatura produzirá aumento ou redução na fração molar de ácido acético no equilíbrio? Por que são usadas temperaturas elevadas? **(c)** A que temperatura essa reação terá um equilíbrio constante igual a 1? (Você pode supor que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ independem da temperatura e ignorar quaisquer mudanças de fase que poderiam ocorrer.)

[19.101] A oxidação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) no tecido corporal produz CO_2 e H_2O. Em contraste, a decomposição anaeróbica, que ocorre durante a fermentação, produz etanol (C_2H_5OH) e CO_2. **(a)** Com base nos dados fornecidos no Apêndice C, compare as constantes de equilíbrio para as seguintes reações:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightleftharpoons 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons 2\,C_2H_5OH(l) + 2\,CO_2(g)$$

(b) Compare o trabalho máximo que pode ser obtido desses processos sob condições padrão.

[19.102] A conversão de gás natural, que é basicamente metano, em produtos que contêm dois ou mais átomos de carbono, como o etano (C_2H_6), é um processo químico industrial muito importante. Em princípio, o metano pode ser convertido em etano e hidrogênio:

$$2\,CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

Na prática, essa reação é conduzida na presença de oxigênio:

$$2\,CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

(a) Com base nos dados do Apêndice C, calcule K para essas reações a 25 °C e a 500 °C. **(b)** A diferença em $\Delta G°$ para as duas reações deve-se principalmente ao termo de entalpia (ΔH) ou ao termo de entropia ($-T\Delta S$)? **(c)** Explique como as reações anteriores são um exemplo de condução de uma reação não espontânea, como abordado no quadro *A Química e a vida* na Seção 19.7. **(d)** A reação de CH_4 e O_2 para formar C_2H_6 e H_2O deve ser conduzida cuidadosamente para evitar uma reação concorrente. Qual é a reação concorrente mais provável?

[19.103] As células usam a hidrólise do trifosfato de adenosina (ATP) como fonte de energia (Figura 19.16). A conversão de ATP em ADP tem variação de energia livre padrão de −30,5 kJ/mol. Se toda a energia livre do metabolismo da glicose,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

entrar na conversão de ADP em ATP, que quantidade de matéria de ATP poderá ser produzida para cada mol de glicose?

[19.104] A concentração de íon potássio no plasma sanguíneo é aproximadamente $5{,}0 \times 10^{-3}$ M, enquanto a concentração no fluido das células musculares é muito maior (0,15 M). O plasma e o fluido intracelular estão separados pela membrana celular, que supomos ser permeável somente para K^+. **(a)** Qual é ΔG para a transferência de 1 mol de K^+ do plasma sanguíneo para o fluido celular à temperatura corporal (37 °C)? **(b)** Qual é a quantidade mínima de trabalho que deve ser utilizada para transferir K^+?

[19.105] Um modo de deduzir a Equação 19.3 depende da observação de que, para T constante, o número de modos, W, de organizar as partículas de um gás ideal m em um volume V é proporcional ao volume elevado à potência de m:

$$W \propto V^m$$

Use essa relação e a de Boltzmann entre entropia e número de arranjos (Equação 19.5) para deduzir a equação da variação de entropia para a expansão ou a compressão isotérmica de n mols de um gás ideal.

[19.106] Cerca de 86% da energia elétrica do mundo é produzida por meio de turbinas a vapor, um tipo de motor térmico. Em sua análise de um motor térmico ideal, Sadi Carnot concluiu que a eficiência máxima possível é definida pelo trabalho total que poderia ser realizado pelo motor, dividido pela quantidade de calor disponível para realizar o trabalho (por exemplo, de vapor quente produzido por combustão de um combustível como carvão ou metano). Essa eficiência é dada pela relação $(T_{alta} - T_{baixa})/T_{alta}$, em que T_{alta} é a temperatura do calor que entra no motor e T_{baixa} é o calor que sai do motor. **(a)** Qual é a eficiência máxima possível de um motor térmico que opera entre uma temperatura de entrada de 700 K e uma temperatura de saída de 288 K? **(b)** Por que é importante que as usinas de energia elétrica sejam localizadas perto de corpos d'água relativamente frios? **(c)** Sob quais condições um motor térmico poderia operar com eficiência igual ou próxima de 100%? **(d)** Frequentemente é falado que, se a energia da combustão de um combustível como o metano fosse capturada em uma célula de combustível elétrica em vez de pela queima do combustível em um motor térmico, uma maior fração da energia poderia ser destinada ao trabalho útil. Faça um esboço qualitativo como o da Figura 5.10 que ilustre o fato de que, em princípio, a trajetória da célula de combustível vai produzir mais trabalho útil do que a do motor térmico a partir da combustão de metano.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

19.107 A maioria dos líquidos segue a regra de Trouton (veja Exercício 19.95), segundo a qual a entropia molar de vaporização é de aproximadamente 88 ± 5 J/mol·K. Os pontos de ebulição normais e as entalpias de vaporização de vários líquidos orgânicos são como os dados dispostos na tabela a seguir:

Substância	Ponto de ebulição normal (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Acetona, $(CH_3)_2CO$	56,1	29,1
Éter dimetílico, $(CH_3)_2O$	−24,8	21,5
Etanol, C_2H_5OH	78,4	38,6
Octano, C_8H_{18}	125,6	34,4
Piridina, C_5H_5N	115,3	35,1

(a) Calcule ΔS_{vap} para cada um dos líquidos. Todos os líquidos obedecem à regra de Trouton? **(b)** Em relação às forças intermoleculares (Seção 11.2), você pode explicar quaisquer exceções à regra? **(c)** Você espera que a água obedeça à regra de Trouton? Com base nos dados do Apêndice B, confira a precisão de sua conclusão. **(d)** O clorobenzeno (C_6H_5Cl) entra em ebulição a 131,8 °C. Aplique a regra de Trouton para calcular ΔH_{vap} para essa substância.

19.108 Em cinética química, a *entropia de ativação* é a variação de entropia para o processo no qual os reagentes atingem o complexo ativado. A entropia de ativação para processos bimoleculares costuma ser negativa. Explique essa observação em relação à Figura 14.15.

19.109 Em que temperatura a seguinte reação é espontânea, a redução da magnetita por grafite em ferro elementar?

$$Fe_3O_4(s) + 2\,C\,(s,\,grafite) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,Fe\,(s)$$

19.110 Os processos a seguir foram todos abordados no Capítulo 18. Calcule se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada processo: **(a)** fotodissociação de $O_2(g)$; **(b)** formação de ozônio a partir de moléculas de oxigênio e átomos de oxigênio; **(c)** difusão de CFC na estratosfera; **(d)** dessalinização da água por osmose inversa.

[19.111] Um cubo de gelo com massa de 20 g a −20 °C (temperatura normal de congelador) é colocado em um copo com 500 mL de água quente, inicialmente a 83 °C. Qual é a temperatura final no copo? A densidade da água líquida é 1,00 g/mL; a capacidade de calor específico do gelo é 2,03 J/g-C; a capacidade de calor específico da água em estado líquido é 4,184 J/g-C; a entalpia de fusão da água é 6,01 kJ/mol.

19.112 O dissulfeto de carbono (CS_2) é uma substância tóxica, altamente inflamável. Os seguintes dados termodinâmicos estão disponíveis para $CS_2(l)$ e $CS_2(g)$ a 298 K.

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$CS_2(l)$	89,7	65,3
$CS_2(g)$	117,4	67,2

(a) Desenhe a estrutura de Lewis da molécula. Qual é a sua suposição para a ordem de ligação das ligações C–S? **(b)** Use o método VSEPR para determinar a estrutura da molécula de CS_2. **(c)** CS_2 líquido queima em O_2 com uma chama azul, formando $CO_2(g)$ e $SO_2(g)$. Escreva uma equação balanceada para essa reação. **(d)** Com base nos dados da tabela anterior e no Apêndice C, calcule ΔH° e ΔG° para a reação do item (c). A reação é exotérmica? É espontânea a 298 K? **(e)** Com base nos dados da tabela anterior, calcule ΔS° a 298K para a vaporização de $CS_2(l)$. O sinal de ΔS° é o esperado para uma vaporização? **(f)** De acordo com os dados da tabela anterior e a sua resposta para o item (e), calcule o ponto de ebulição de $CS_2(l)$. Você supõe que a substância seja um líquido ou um gás a 298 K e 1 atm?

[19.113] Os dados a seguir comparam as entalpias padrão e as energias livres de formação de algumas substâncias iônicas cristalinas e soluções aquosas das substâncias.

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$AgNO_3$ (s)	−124,4	−33,4
$AgNO_3$ (aq)	−101,7	−34,2
$MgSO_4$ (s)	−1 283,7	−1 169,4
$MgSO_4$ (aq)	−1 374,8	−1 198,4

(a) Escreva a reação de formação para $AgNO_3(s)$. Com base nela, você espera que a entropia do sistema aumente ou diminua na formação de $AgNO_3(s)$? **(b)** Use ΔH°_f e ΔG°_f de $AgNO_3(s)$ para determinar a variação de entropia na formação da substância. Sua resposta é coerente com o seu raciocínio no item (a)? **(c)** A dissolução de $AgNO_3$ em água é um processo exotérmico ou endotérmico? E quanto à dissolução de $MgSO_4$ em água? **(d)** Para $AgNO_3$ e $MgSO_4$, use os dados para calcular a variação de entropia quando o sólido for dissolvido em água. **(e)** Discuta os resultados do item (d) em relação ao material apresentado neste capítulo e no quadro *Olhando de perto: variação de entropia quando ocorre a expansão isotérmica de um gás*.

[19.114] Considere o seguinte equilíbrio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Os dados termodinâmicos desses gases são fornecidos no Apêndice C. Você pode supor que ΔH° e ΔS° não variem com a temperatura. **(a)** A que temperatura uma mistura em equilíbrio conterá quantidades iguais dos dois gases? **(b)** A que temperatura uma mistura em equilíbrio de 1 atm de pressão total conterá duas vezes mais NO_2 que N_2O_4? **(c)** A que temperatura uma mistura em equilíbrio de 10 atm de pressão total conterá duas vezes mais NO_2 que N_2O_4? **(d)** Pondere os resultados dos itens (b) e (c) usando o princípio de Le Châtelier (Seção 15.7).

[19.115] A reação

$$SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 3\,S(s) + 2\,H_2O(g)$$

é a base de um método sugerido para a remoção de SO_2 de gases de chaminés de usinas de energia. A energia livre padrão de cada substância é dada no Apêndice C. (a) Qual é a constante de equilíbrio para a reação a 298 K? (b) Em princípio, essa reação é um método possível para a remoção de SO_2? (c) Se $P_{SO_2} = P_{H_2S}$ e a pressão de vapor da água for 25 torr, calcule a pressão no equilíbrio de SO_2 no sistema a 298 K. (d) Você espera que o processo seja mais ou menos eficaz em temperaturas mais elevadas?

19.116 Quando a maioria dos polímeros elastômeros (por exemplo, uma tira de borracha) é esticada, as moléculas tornam-se mais ordenadas, como ilustrado a seguir:

Suponha que você estique uma tira de borracha. (a) Você espera que a entropia do sistema aumente ou diminua? (b) Se a faixa de borracha fosse esticada isotermicamente, seria necessário que o calor fosse absorvido ou emitido para manter a temperatura constante? (c) Tente esta experiência: estique uma faixa de borracha e aguarde um momento. Em seguida, coloque o elástico esticado em seu lábio superior e deixe-o voltar de repente ao estado não esticado (lembre-se de continuar segurando!). O que você observa? Suas observações são coerentes com a sua resposta para o item (b)?

ELABORE UM EXPERIMENTO

Você está medindo a constante de equilíbrio de um candidato a fármaco, ligado ao seu DNA alvo por uma série de temperaturas diferentes. Você escolheu esse fármaco com base na modelagem molecular auxiliada por computador, indicando que é provável que sua molécula faça muitas ligações de hidrogênio e interações dipolo–dipolo favoráveis com a posição do DNA. Você executa um conjunto de experimentos em solução tampão para o complexo droga-DNA e gera uma tabela de K em diferentes T. (a) Deduza uma equação que relacione constante de equilíbrio a variações de entalpia e entropia padrão. (*Dica: constante de equilíbrio, entalpia e entropia estão relacionadas à energia livre*). (b) Mostre como você pode representar graficamente os dados K e T para calcular as variações de entropia e entalpia padrão para a interação entre o candidato a fármaco e a ligação de DNA. (c) Você se surpreende ao saber que a variação de entalpia para a reação de ligação é próxima de zero, e a variação de entropia é grande e positiva. Explique por que isso acontece e elabore um experimento para testá-la. (*Dica: pense em água e íons*). (d) Você testa outro candidato a fármaco com o alvo de DNA e descobre que ele tem uma variação de entalpia grande e negativa sobre a ligação do DNA, e a variação de entropia é pequena e positiva. Explique por que isso ocorre, no nível molecular, e elabore um experimento para testar sua hipótese.

ELETROQUÍMICA

A eletricidade que alimenta grande parte da sociedade moderna tem muitas características favoráveis, mas apresenta um sério inconveniente: não é facilmente armazenável. A eletricidade que flui pelas linhas de tensão da companhia elétrica é consumida conforme gerada, mas, para outras aplicações, é necessário ter energia elétrica armazenada.

Nesses casos, a energia elétrica é convertida em energia química, que pode ser armazenada, transportada e reconvertida em eletricidade quando necessário. As baterias são os dispositivos mais conhecidos para conversão entre energias elétrica e química. Objetos como computadores portáteis, telefones celulares, marca-passos, leitores de música portáteis, aparelhos elétricos sem fio, relógios de pulso e inúmeros outros dispositivos dependem de baterias para obter a energia necessária para o seu funcionamento. Atualmente, uma quantidade considerável de esforço está sendo dedicada à pesquisa e ao desenvolvimento de novas baterias, conforme a imagem na página ao lado, sobretudo para alimentar veículos elétricos. Para essa aplicação, serão necessários novos tipos de baterias que sejam mais leves, de rápido carregamento, com maior potência e vida útil mais longa. Custo e toxicidade dos materiais utilizados também são importantes. No eixo central desse desenvolvimento, estão as reações de oxirredução que alimentam as baterias.

De acordo com o que foi discutido no Capítulo 4, *oxidação* representa a perda de elétrons em uma reação química, e *redução* é o ganho de elétrons. ∞ (Seção 4.4) Assim, as reações de oxirredução (redox) ocorrem quando elétrons são transferidos de um átomo que é oxidado a um átomo que é reduzido. As reações redox estão envolvidas no funcionamento de baterias e também em uma ampla variedade de processos naturais importantes, como a oxidação do ferro, o escurecimento de alimentos e a respiração dos animais. A **eletroquímica** é o estudo das relações entre a eletricidade e as reações químicas, abrangendo o estudo de processos espontâneos e não espontâneos.

20.1 | ESTADOS DE OXIDAÇÃO E REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Determinamos se uma reação é de oxirredução ao verificar os *números de oxidação* (*estados de oxidação*) dos elementos envolvidos na reação. ∞ (Seção 4.4) Esse procedimento

O QUE VEREMOS

20.1 | Estados de oxidação e reações de oxirredução Revisaremos os estados de oxidação e as *reações de oxirredução* (*redox*).

20.2 | Balanceamento de equações redox Aprenderemos a balancear equações redox, usando o método de *semirreações*.

20.3 | Células voltaicas Estudaremos as *células voltaicas*, que geram eletricidade a partir de reações redox espontâneas. Eletrodos sólidos funcionam como as superfícies em que ocorrem a oxidação e a redução. O eletrodo no qual se dá a oxidação é o *ânodo* enquanto a redução acontece no *cátodo*.

20.4 | Potenciais de célula sob condições padrão Veremos que uma importante característica de uma célula voltaica é o seu *potencial de célula*, que consiste na diferença dos potenciais elétricos nos dois eletrodos e é medida em unidades de volts. Os potenciais de semicélulas são tabelados para semirreações de redução sob condições padrão (*potenciais padrão de redução*).

20.5 | Energia livre e reações redox Relacionaremos a energia livre de Gibbs, ΔG°, ao potencial de [illegible].

20.6 | Potenciais de célula sob condições não padrão Vamos calcular os potenciais de célula sob condições não padrão usando potenciais de célula padrão e a equação de Nernst.

20.7 | Baterias e células a combustível Descreveremos baterias e células a combustível, que são fontes de energia comercialmente importantes que utilizam reações eletroquímicas.

20.8 | Corrosão Trataremos da *corrosão*, um processo eletroquímico espontâneo que envolve metais.

20.9 | Eletrólise Veremos as reações redox não espontâneas examinando as *células eletrolíticas*, que usam eletricidade para realizar reações químicas.

BATERIA AVANÇADA DE ÍON-LÍTIO desenvolvida para uso nos automóveis híbridos Mercedes classe S.

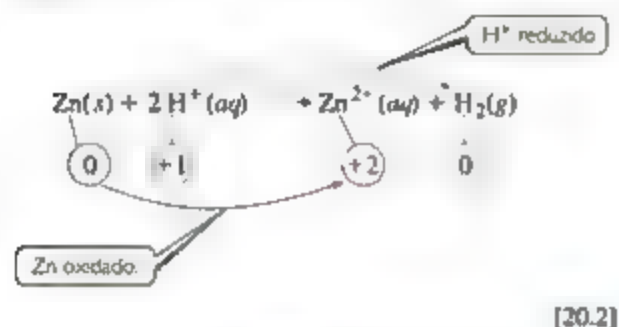
identifica se o número de oxidação varia para qualquer um dos elementos envolvidos na reação. Por exemplo, considere a reação que ocorre espontaneamente ao adicionar zinco metálico a um ácido forte (**Figura 20.1**):

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \qquad [20.1]$$

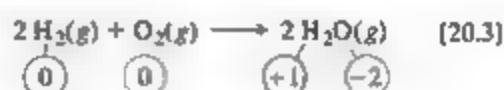
A equação química para essa reação pode ser escrita como:

$$\underset{0}{Zn(s)} + 2\,\underset{+1}{H^+(aq)} \longrightarrow \underset{+2}{Zn^{2+}(aq)} + \underset{0}{H_2(g)} \qquad [20.2]$$

H⁺ reduzido

Zn oxidado

Os números de oxidação abaixo da equação mostram que o estado de oxidação do Zn varia de 0 a +2, enquanto o estado de oxidação do H varia de +1 a 0. Logo, trata-se de uma reação de oxirredução. Elétrons são transferidos de átomos de zinco para íons de hidrogênio; Zn é oxidado e H^+ é reduzido.

Em uma reação como a da Equação 20.2, é evidente a transferência de elétrons. Porém, em outras, os números de oxidação variam, mas não se pode dizer que qualquer substância literalmente ganha ou perde elétrons. Por exemplo, na combustão de gás hidrogênio,

$$\underset{0}{2\,H_2(g)} + \underset{0}{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{+1}{H_2}\underset{-2}{O(g)} \qquad [20.3]$$

o hidrogênio foi oxidado do estado de oxidação 0 a +1, e o oxigênio foi reduzido do estado de oxidação 0 a −2. Logo, a Equação 20.3 é uma reação de oxirredução. A água não é uma substância iônica, portanto, não existe transferência completa de elétrons do hidrogênio para o oxigênio durante a sua formação. Desse modo, embora verificar os estados de oxidação seja uma forma conveniente de "fazer a contabilidade", de modo geral, não se deve equiparar o estado de oxidação de um átomo à sua carga real em um composto químico. (Seção 8.5)

Reflita

Quais são os números de oxidação dos elementos no íon nitrito, NO_2^-?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Explique (**a**) o borbulhamento vigoroso no béquer à direita, e (**b**) a formação de vapor d'água acima do béquer.

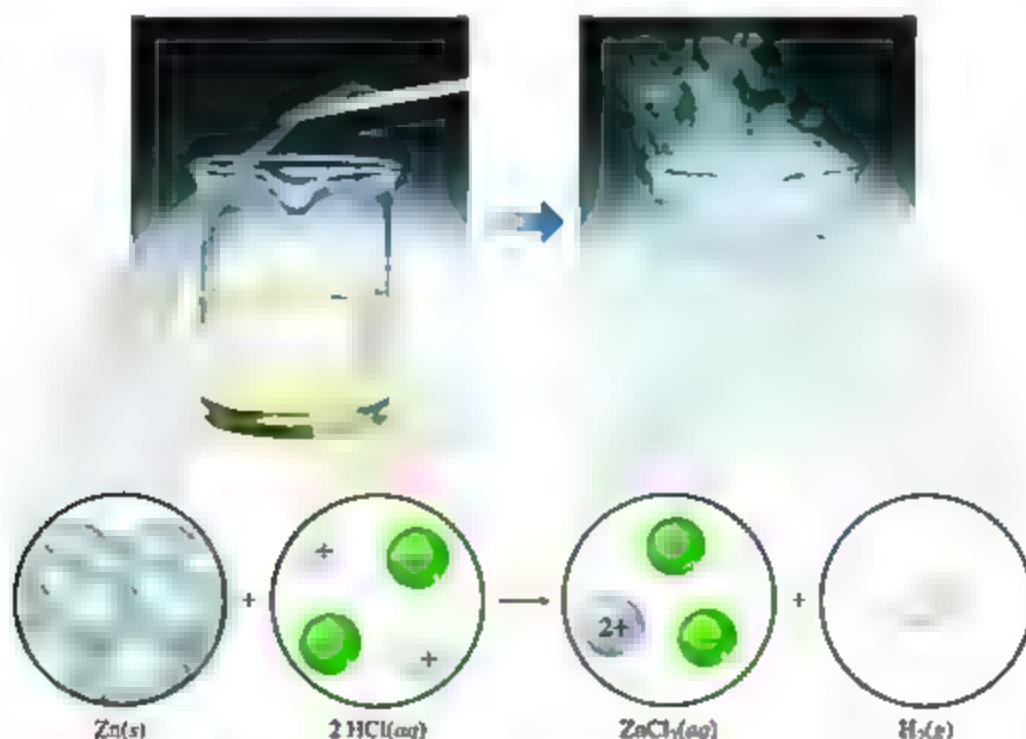



Figura 20.1 Oxidação de zinco com ácido clorídrico.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.1

Identificando agentes oxidantes e redutores

A bateria de níquel–cádmio (nicad) usa a seguinte reação redox para gerar eletricidade:

$$Cd(s) + NiO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)$$

Identifique as substâncias oxidadas e reduzidas, bem como os agentes oxidante e redutor.

SOLUÇÃO

Analise Com base em uma equação redox, identifique as substâncias oxidada e reduzida, e indique os agentes oxidante e redutor.

Planeje Em primeiro lugar, usamos as regras já estudadas (Seção 4.4) para designar estados, ou números, de oxidação a todos os átomos e determinar quais elementos alteram o estado de oxidação. Depois, aplicamos as definições de oxidação e redução.

Resolva

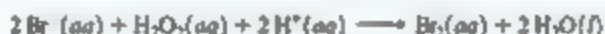
$$\underset{0}{Cd}(s) + \underset{+4\ -2}{NiO_2}(s) + 2\underset{+1\ -2}{H_2O}(l) \longrightarrow \underset{+2\ -2\ +1}{Cd(OH)_2}(s) + \underset{+2\ -2\ +1}{Ni(OH)_2}(s)$$

O estado de oxidação do Cd aumenta de 0 a +2 e o do Ni diminui de +4 a +2. Assim, o átomo de Cd é oxidado (perde elétrons) e atua como agente redutor. O estado de oxidação do Ni diminui à medida que NiO_2 é convertido em $Ni(OH)_2$. Portanto, NiO_2 é reduzido (ganha elétrons) e atua como agente oxidante.

Comentário Para lembrar os conceitos de oxidação e redução, repita: *perder elétrons é oxidação; ganhar elétrons é redução.*

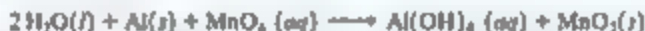
Para praticar: exercício 1

Qual é o agente redutor na seguinte reação?

$$2\,Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Br_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(a) $Br^-(aq)$ (b) $H_2O_2(aq)$ (c) $H^+(aq)$ (d) $Br_2(aq)$ (e) $Na^+(aq)$

Para praticar: exercício 2

Identifique os agentes oxidante e redutor na reação:

$$2\,H_2O(l) + Al(s) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_4^-(aq) + MnO_2(s)$$

Em qualquer reação redox, tanto a oxidação quanto a redução devem ocorrer. Em outras palavras, se uma substância for oxidada, a outra deverá ser reduzida. A substância que permite que outra seja oxidada é chamada de **agente oxidante** ou **oxidante**. Ela remove elétrons da outra substância e, desse modo, se reduz. Analogamente, um **agente redutor** ou, somente, **redutor** é uma substância que fornece elétrons e leva outra substância a ser reduzida. O agente redutor é, portanto, oxidado no processo. Na Equação 20.2, $H^+(aq)$, espécie reduzida, é o agente oxidante, e $Zn(s)$, espécie oxidada, é o agente redutor.

20.2 | BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

Quando balanceamos uma equação química, devemos obedecer à lei da conservação de massa: a quantidade de cada elemento deve ser igual em ambos os lados da equação (átomos não são nem criados nem destruídos em qualquer reação química). À medida que balanceamos as reações de oxirredução, surge uma exigência adicional: os elétrons ganhos e os perdidos devem estar balanceados. Se uma substância perde determinado número de elétrons durante uma reação, a outra precisa ganhar o mesmo número de elétrons (elétrons não são nem criados nem destruídos em qualquer reação química).

Em muitas equações químicas simples, como a Equação 20.2, o balanceamento de elétrons é tratado "automaticamente" — isto é, podemos balancear a equação sem considerar explicitamente a transferência de elétrons. Entretanto, muitas reações redox são mais complexas do que a equação citada e não podem ser balanceadas facilmente sem considerar o número de elétrons perdidos e ganhos no curso da reação. Nesta seção, examinaremos o *método de semirreações*, um procedimento sistemático para balancear equações redox.

SEMIRREAÇÕES

Embora a oxidação e a redução devam ocorrer simultaneamente, muitas vezes é conveniente considerá-las como processos separados. Por exemplo, a oxidação de Sn^{2+} por Fe^{3+}:

$$Sn^{2+}(aq) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq)$$

constitui dois processos: (1) a oxidação de Sn^{2+} e (2) a redução de Fe^{3+}.

$$\textit{Oxidação: } Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^- \qquad [20.4]$$

$$\textit{Redução: } 2\,Fe^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) \qquad [20.5]$$

Observe que, no processo de oxidação, os elétrons são mostrados como produtos, enquanto, no processo de redução, são mostrados como reagentes.

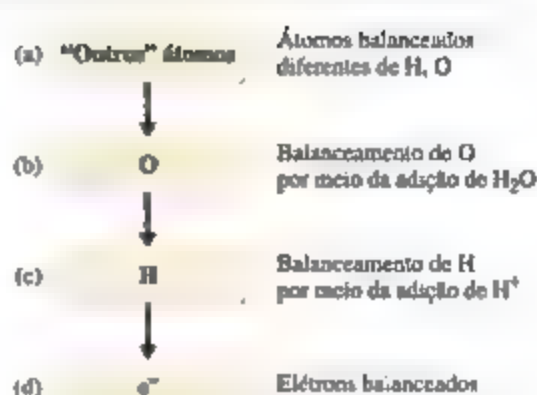
As equações que apresentam apenas oxidação ou redução, como as equações 20.4 e 20.5, são chamadas de **semirreações**. Na reação redox como um todo, o número de elétrons perdidos na semirreação de oxidação deve ser igual ao número de elétrons ganhos na semirreação de redução. Quando essas condições são satisfeitas e cada semirreação está balanceada, os elétrons em cada lado são cancelados quando as duas semirreações são somadas para fornecer a equação de oxirredução total balanceada.

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES PELO MÉTODO DAS SEMIRREAÇÕES

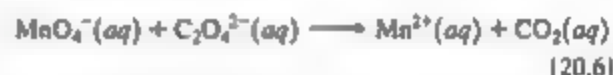
No método de semirreação, geralmente começamos com uma equação iônica "esqueleto", mostrando apenas as substâncias que sofrem a oxidação e a redução. Em tais casos, atribuímos números de oxidação somente quando não temos certeza se a reação envolve oxirredução. Descobriremos que é comum H^+ (para soluções ácidas), OH^- (para soluções básicas) e H_2O serem envolvidos como reagentes ou produtos em reações redox. A menos que H^+, OH^- ou H_2O esteja sendo oxidado ou reduzido, essas espécies não aparecem na equação esqueleto. Sua presença, no entanto, pode ser deduzida ao balancearmos a equação.

Para balancear uma reação redox que ocorre *em solução aquosa ácida*, o procedimento é o seguinte.

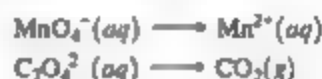
1. Dividir a equação em uma semirreação de oxidação e uma semirreação de redução.
2. Balancear cada semirreação.
   (a) Em primeiro lugar, devemos balancear os elementos diferentes de H e O.
   (b) Em seguida, balancear os átomos de O, adicionando moléculas H_2O, conforme necessário.
   (c) Depois, balancear os átomos de H, adicionando íons H^+, conforme necessário.
   (d) Por fim, balancear as cargas, adicionando e^-, conforme necessário.

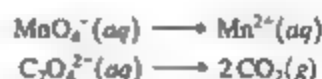
Essa sequência específica é importante e está resumida no diagrama a seguir. Neste ponto, pode-se verificar se o número de elétrons em cada semirreação corresponde às variações no estado de oxidação.

3. Multiplique as semirreações por números inteiros, conforme necessário, para equiparar o número de elétrons perdidos na semirreação de oxidação ao número de elétrons ganhos na semirreação de redução.
4. Some as semirreações e, se possível, simplifique cancelando espécies que aparecem em ambos os lados da equação combinada.
5. Certifique-se de que átomos e cargas estejam balanceados.

Como exemplo, vamos considerar a reação que ocorre entre o íon permanganato (MnO_4^-) e o íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$) em soluções aquosas ácidas (**Figura 20.2**). Ao adicionar MnO_4^- a uma solução acidificada de $C_2O_4^{2-}$, a cor púrpura do íon MnO_4^- desbota, bolhas de CO_2 são formadas e a solução assume a coloração rosa-claro característica do íon Mn^{2+}. Podemos escrever a equação não balanceada como segue:

$$MnO_4^-(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(aq) \qquad [20.6]$$

Os experimentos mostram também que H^+ é consumido e H_2O é produzido na reação. Veremos que seu envolvimento na reação é deduzido no decorrer do balanceamento da equação.

Para completar e balancear a Equação 20.6, começamos escrevendo as duas semirreações (etapa 1). Uma delas deve ter Mn em ambos os lados da seta e a outra deve ter C em ambos os lados da seta.

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$$
$$C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow CO_2(g)$$

A seguir, vamos completar e balancear cada semirreação. Todos os átomos são balanceados, exceto H e O (etapa 2a). Na reação de permanganato, temos um átomo de manganês em cada lado da equação e, portanto, nada precisa ser feito. Na semirreação de oxalato, adicionamos um coeficiente 2 à direita, para balancear os dois carbonos à esquerda:

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$$
$$C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual espécie é reduzida nessa reação? Qual espécie é o agente redutor?

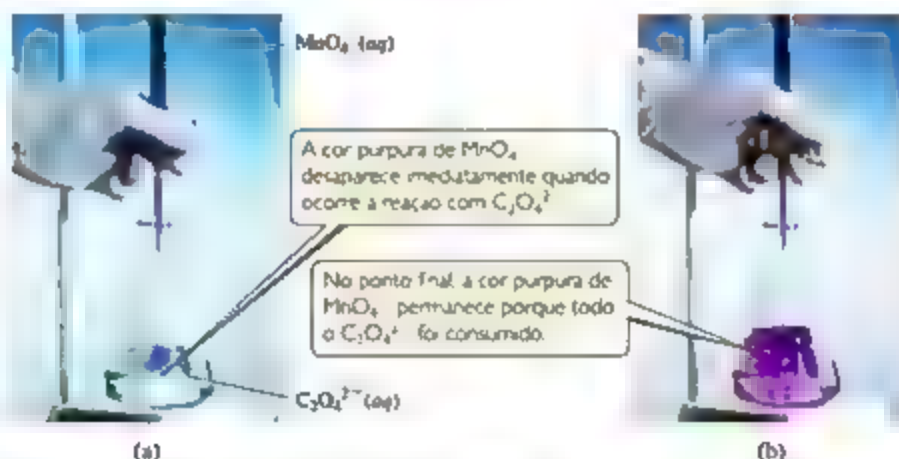
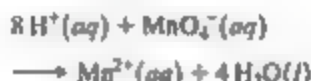



Figura 20.2 Titulação de uma solução ácida de $Na_2C_2O_4$ com $KMnO_4(aq)$.

Agora, balanceamos o O (etapa 2b). A semirreação de permanganato tem quatro oxigênios à esquerda e nenhum à direita; para balancear esses quatro átomos de oxigênio, podemos adicionar quatro moléculas de H_2O do lado direito.

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

Os oito átomos de hidrogênio introduzidos nos produtos devem ser balanceados, adicionando 8 íons H^+ aos reagentes (etapa 2c):

$$8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

Agora, há números iguais de cada tipo de átomo em ambos os lados da equação, mas a carga ainda precisa ser balanceada. A carga dos reagentes é $8(1+) + 1(1-) = 7+$ e a dos produtos $1(2+) + 4(0) = 2+$. Para balancear a carga, são adicionados cinco elétrons no lado dos reagentes (etapa 2d):

$$5\,e^- + 8\,H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

Podemos usar os estados de oxidação para verificar o resultado obtido. Nessa semirreação, Mn vai do estado de oxidação +7 em MnO_4^- ao estado de oxidação +2 de Mn^{2+}. Portanto, cada átomo de Mn ganha cinco elétrons, de acordo com nossa semirreação balanceada.

Na semirreação do oxalato, temos C e O balanceados (etapa 2a). Balanceamos a carga (etapa 2d) por meio da adição de dois elétrons aos produtos.

$$C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,e^-$$

Podemos verificar esse resultado, usando estados de oxidação. O carbono vai do estado de oxidação +3 em $C_2O_4^{2-}$ ao estado de oxidação +4 em CO_2. Desse modo, cada átomo de C perde um elétron. Portanto, os dois átomos de C em $C_2O_4^{2-}$ perdem dois elétrons, de acordo com nossa semirreação balanceada.

Agora, multiplicamos cada semirreação por um fator apropriado de forma que o número de elétrons ganhos em uma semirreação seja igual ao número de elétrons perdidos na outra. Multiplicamos a semirreação de MnO_4^- por 2 e a de $C_2O_4^{2-}$ por 5:

$$10\,e^- + 16\,H^+(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l)$$
$$5\,C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 10\,CO_2(g) + 10\,e^-$$
$$16\,H^+(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 5\,C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 10\,CO_2(g)$$

A equação balanceada é a soma das semirreações balanceadas (etapa 4). Observe que os elétrons nos lados do reagente e do produto da equação se cancelam.

Podemos conferir a equação balanceada ao contar os átomos e as cargas (etapa 5): existem 16 H, 2 Mn, 28 O, 10 C e uma carga líquida de 4+ em ambos os lados da equação, confirmando que ela está balanceada corretamente.

Reflita

Os elétrons livres aparecem em qualquer lugar na equação balanceada de uma reação redox?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.2

Balanceamento de equações redox em solução ácida

Complete e faça o balanceamento da seguinte equação pelo método das semirreações:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Cl_2(g) \quad \text{(meio ácido)}$$

SOLUÇÃO

Analise Com base em uma equação redox parcial, desbalanceada (esqueleto), para uma reação que ocorre em meio ácido, devemos completá-la e fazer o seu balanceamento.

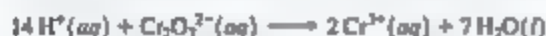
Planeje Aplicamos o procedimento de semirreação, que acabamos de estudar.

Resolva

Etapa 1: dividimos a equação em duas semirreações.

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq)$$
$$Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Etapa 2: balanceamos cada semirreação. Na primeira, a presença de um $Cr_2O_7^{2-}$ entre os reagentes exige dois íons Cr^{3+} entre os produtos. Os sete átomos de oxigênio no $Cr_2O_7^{2-}$ são balanceados ao se adicionar sete moléculas de H_2O aos produtos. Os 14 átomos de hidrogênio nas sete moléculas de H_2O são, então, balanceados com a adição de 14 íons H^+ aos reagentes.

$$14\,H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$$

A seguir, a carga é balanceada pela adição de elétrons do lado esquerdo da equação, de forma que a carga total seja igual em ambos os lados.

$$6\,e^- + 14\,H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$$

Podemos conferir esse resultado ao analisar as variações de estado de oxidação. Cada átomo de cromo vai de +6 a +3, ganhando três elétrons. Portanto, os dois átomos de Cr em $Cr_2O_7^{2-}$ ganham seis elétrons, de acordo com nossa semirreação.

Na segunda semirreação, são necessários dois Cl^- para balancear um Cl_2.

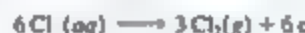
$$2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)$$

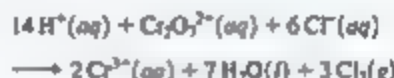
Adicionamos dois elétrons no lado direito para o balanceamento da carga.

$$2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

Esse resultado está de acordo com as variações de estado de oxidação. Cada átomo de cloro vai de −1 a 0, perdendo um elétron; consequentemente, os dois átomos de cloro perdem dois elétrons.

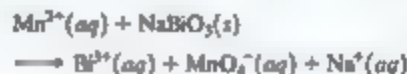
Etapa 3: devemos balancear os elétrons transferidos nas duas semirreações. Para fazer isso, multiplicamos a semirreação de Cl por 3, de modo que o número de elétrons ganhos na semirreação de Cr (6) seja igual ao número de elétrons perdidos na semirreação de Cl, permitindo que os elétrons se cancelem quando as semirreações forem somadas.

$$6\,Cl^-(aq) \longrightarrow 3\,Cl_2(g) + 6\,e^-$$

Etapa 4: as equações são somadas para fornecer a equação [illegible]

$$14\,H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\,Cl^-(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l) + 3\,Cl_2(g)$$

Etapa 5: existem números iguais de átomos de cada tipo em ambos os lados da equação (14 H, 2 Cr, 7 O, 6 Cl). Além disso, a carga é igual em ambos os lados (6+). Logo, a equação está balanceada corretamente.

Para praticar: exercício 1

Se você completar e balancear a equação a seguir em solução ácida

$$Mn^{2+}(aq) + NaBiO_3(s) \longrightarrow Bi^{3+}(aq) + MnO_4^-(aq) + Na^+(aq)$$

quantas moléculas de água passarão a existir na equação balanceada (para a reação balanceada com os menores coeficientes de número inteiro)? **(a)** Quatro no lado do reagente, **(b)** Três no lado do produto, **(c)** Uma no lado do reagente, **(d)** Sete no lado do produto, **(e)** Duas no lado do produto.

Para praticar: exercício 2

Complete e faça o balanceamento das seguintes equações de oxirredução, aplicando o método de semirreações.

$$Cu(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + NO_2(g)$$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES PARA REAÇÕES QUE OCORREM EM SOLUÇÕES BÁSICAS

Se uma reação redox ocorre em meio básico, a equação deve ser balanceada com a utilização de OH^- e H_2O, em vez de H^+ e H_2O. Visto que a molécula de água e o íon hidróxido contêm hidrogênio, essa abordagem pode necessitar de mais idas e voltas de um lado da equação para o outro para se chegar à semirreação adequada. Uma alternativa é, primeiramente, balancear as semirreações, como se elas ocorressem em solução ácida, contar o número de íons H^+ em cada semirreação e, em seguida, adicionar o mesmo número de OH^- *a cada um dos lados* da semirreação. Dessa forma, a reação tem a massa balanceada porque é adicionado o mesmo elemento a ambos os lados. Em essência, o que ocorre é a "neutralização" dos prótons para formar água ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$) no lado que contém H^+, e o outro lado fica com o OH^-. As moléculas de água resultantes podem ser canceladas, se necessário.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.3

Balanceamento de equações redox em solução básica

Complete e faça o balanceamento da seguinte reação:

$$CN^-(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq) + MnO_2(s) \quad \text{(meio básico)}$$

SOLUÇÃO

Analise É fornecida uma equação incompleta para uma reação redox em meio básico e devemos balanceá-la.

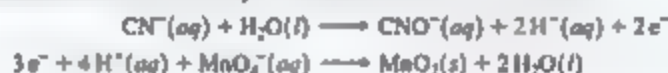
Planeje Seguimos as quatro primeiras etapas como se a reação ocorresse em meio ácido. Depois, adicionamos o número adequado de íons OH^- a cada lado da equação, combinando H^+ e OH^- para formar H_2O. Completamos o processo simplificando a equação.

Resolva

Etapa 1: escrevemos as semirreações incompletas e não balanceadas:

$$CN^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$$

Etapa 2: fazemos o balanceamento de cada semirreação como se ocorresse em meio ácido:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CNO^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$$
$$3e^- + 4H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$

Agora, precisamos considerar que a reação ocorre em solução básica, adicionando íons OH^- a ambos os lados das semirreações para neutralizar os íons H^+:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- + 2OH^-(aq)$$
$$3e^- + 4H^+(aq) + MnO_4^-(aq) + 4OH^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 4OH^-(aq)$$

"Neutralizamos" H^+ e OH^-, formando moléculas de H_2O quando estão no mesmo lado de uma das semirreações:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq) + 2H_2O(l) + 2e^-$$
$$3e^- + 4H_2O(l) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 4OH^-(aq)$$

Em seguida, cancelamos as moléculas de água que aparecem como reagentes e produtos:

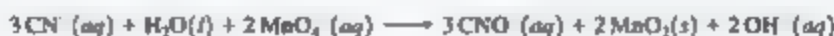
$$CN^-(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^-$$
$$3e^- + 2H_2O(l) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$$

Ambas as semirreações estão balanceadas. Você pode verificar os átomos e a carga total.

Etapa 3: multiplicamos a semirreação de cianeto por 3, resultando em 6 elétrons do lado do produto, e multiplicamos a semirreação de permanganato por 2, chegando a 6 elétrons do lado do reagente:

$$3CN^-(aq) + 6OH^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 3H_2O(l) + 6e^-$$
$$6e^- + 4H_2O(l) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

Etapa 4: as duas semirreações são somadas e simplificadas a partir do cancelamento das espécies que aparecem como reagentes e produtos:

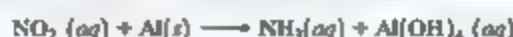
$$3CN^-(aq) + H_2O(l) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 2MnO_2(s) + 2OH^-(aq)$$

Etapa 5: verifique se os átomos e as cargas estão balanceados.

Há 3 C, 3 N, 2 H, 9 O, 2 Mn e a carga de 5− em ambos os lados da equação.

Comentário Devemos lembrar que esse procedimento não implica que íons H^+ estejam envolvidos na reação química. Em soluções aquosas a 20 °C, $K_w = [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$. Assim, $[H^+]$ é muito pequena nessa solução básica (Seção 16.3).

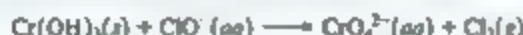
Para praticar: exercício 1

Se você completar e balancear a seguinte reação de oxirredução na solução básica

$$NO_2^-(aq) + Al(s) \longrightarrow NH_3(aq) + Al(OH)_4^-(aq)$$

quantos íons hidróxido existirão na equação balanceada (para a reação balanceada com os menores coeficientes de números inteiros)? (a) Um no lado do reagente, (b) Um no lado do produto, (c) Quatro no lado reagente, (d) Sete no lado do produto, (e) Nenhum.

Para praticar: exercício 2

Complete e faça o balanceamento da seguinte reação de oxirredução em meio básico:

$$Cr(OH)_3(s) + ClO^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + Cl_2(g)$$

20.3 | CÉLULAS VOLTAICAS

A energia liberada em uma reação redox espontânea pode ser usada para realizar trabalho elétrico. Essa tarefa é realizada por uma **célula voltaica** (ou **galvânica**), dispositivo no qual a transferência de elétrons ocorre por um caminho externo em vez de diretamente entre os reagentes presentes no mesmo recipiente da reação.

Uma reação espontânea como essa ocorre quando uma tira de zinco é colocada em contato com uma solução contendo Cu^{2+}. À medida que a reação prossegue, a cor azul dos íons $Cu^{2+}(aq)$ desaparece e o cobre metálico é depositado no zinco. Ao mesmo tempo, o zinco começa a se dissolver. Essas transformações são mostradas na **Figura 20.3** e resumidas pela Equação 20.7:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad [20.7]$$

A **Figura 20.4** mostra uma célula voltaica que usa a reação redox dada na Equação 20.7. Embora a montagem mostrada na Figura 20.4 seja mais complexa que a da Figura 20.3, a reação é igual em ambos os casos. A principal diferença é que, na célula voltaica, o Zn metálico e $Cu^{2+}(aq)$ não estão em contato direto. Em vez disso, o Zn metálico está em contato com íons $Zn^{2+}(aq)$ em um compartimento, e o Cu metálico está em contato com íons $Cu^{2+}(aq)$ no outro compartimento. Como consequência, a redução do $Cu^{2+}(aq)$ pode ocorrer apenas através do fluxo de elétrons por um circuito externo, ou seja, um fio que conecta as tiras de Zn e de Cu. Elétrons que fluem por um fio e íons que se movem em uma solução constituem, ambos, uma *corrente elétrica*. Esse fluxo de carga elétrica pode ser usado para realizar trabalho elétrico.

Os dois metais sólidos conectados por um circuito externo são chamados de *eletrodos*. Por definição, o eletrodo em que ocorre a oxidação é chamado **ânodo**, e o eletrodo em que ocorre a redução é chamado **cátodo**.* Os eletrodos podem ser feitos de materiais que participam da reação, como no exemplo dado. No curso da reação, o eletrodo de Zn desaparece gradualmente e o de cobre ganha massa. Comumente, os eletrodos são feitos de um material condutor, como platina ou grafite, que não ganha nem perde massa durante a reação, mas serve como a superfície na qual os elétrons são transferidos.

Cada compartimento de uma célula voltaica é chamado *semicélula*. Uma delas é o local da semirreação de oxidação e a outra, o local da semirreação de redução. No exemplo dado, Zn é oxidado e Cu^{2+}, reduzido:

Ânodo (semirreação de oxidação)
$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

Cátodo (semirreação de redução)
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Os elétrons tornam-se disponíveis à medida que o zinco metálico é oxidado no ânodo. Eles fluem pelo circuito externo até o cátodo, onde são consumidos à medida que o $Cu^{2+}(aq)$ é reduzido. Como Zn(s) é oxidado na célula, o eletrodo de zinco perde massa, e a concentração da solução de Zn^{2+} aumenta conforme a célula funciona. De modo análogo, o eletrodo de Cu ganha massa, tornando a solução de Cu^{2+} menos concentrada à medida que Cu^{2+} é reduzido a Cu(*s*).

Para uma célula voltaica funcionar, as soluções nas duas semicélulas devem permanecer eletricamente neutras. À medida que Zn é oxidado na semicélula do ânodo, os íons Zn^{2+} entram na solução, desordenando o balanço de carga inicial Zn^{2+}/SO_4^{2-}. Para manter a solução eletricamente neutra, deve haver algum meio de os íons Zn^{2+} migrarem para fora da semicélula do ânodo ou para os ânions irem para dentro. Igualmente, a redução de Cu^{2+} no cátodo remove esses cátions da solução, deixando um excesso de ânions de SO_4^{2-} na semicélula. Para manter a

* Para ajudar a lembrar essas definições, note que o ânodo e a oxidação começam com uma vogal, e o *cátodo* e a redução começam com uma consoante.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que a intensidade da cor na solução azul diminui à medida que a reação prossegue?

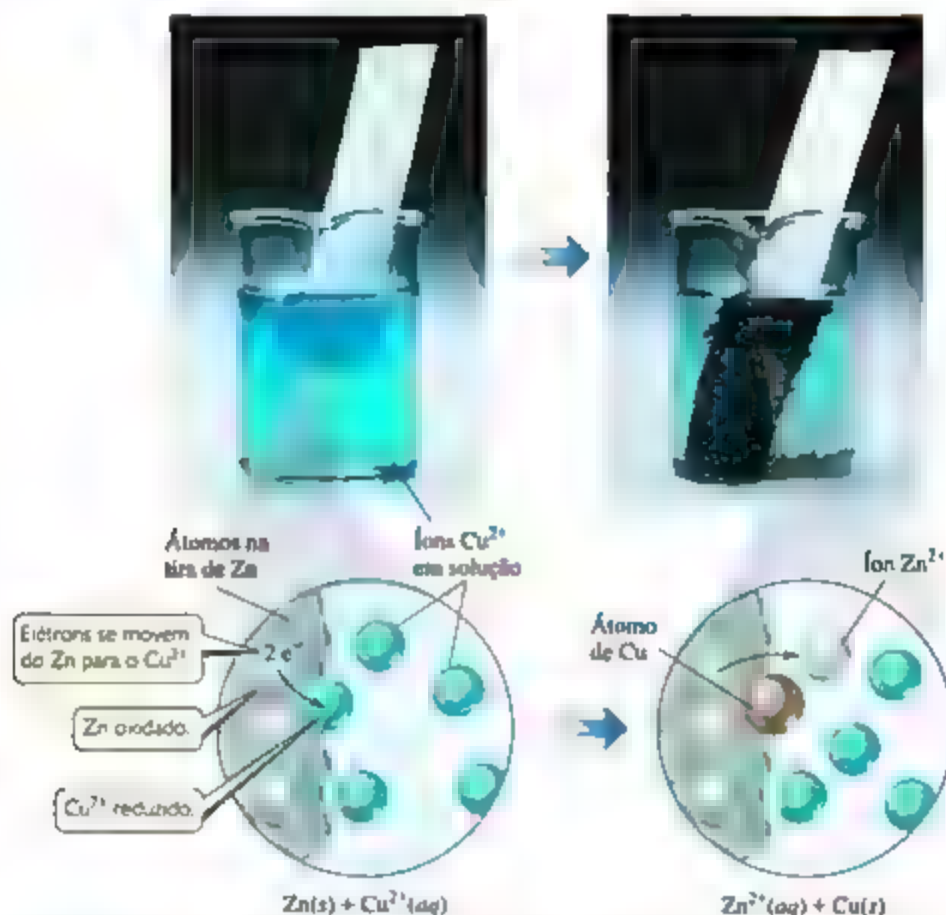



Figura 20.3 Reação de oxirredução espontânea envolvendo zinco e cobre.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual metal, Cu ou Zn, é oxidado nesta célula fotovoltaica?

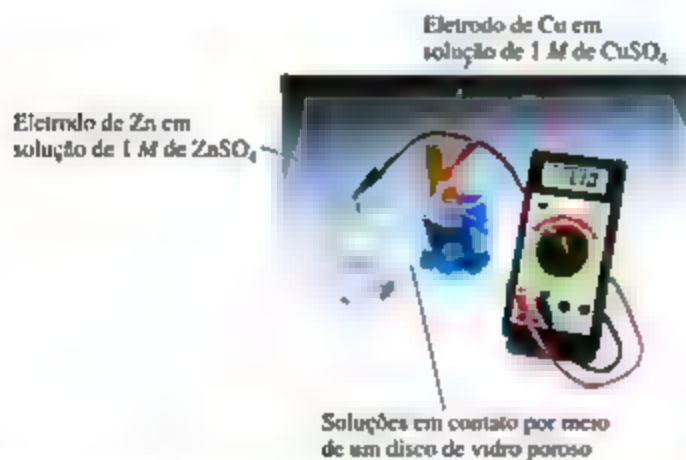



Figura 20.4 Célula voltaica Cu-Zn baseada na reação da Equação 20.7.

neutralidade elétrica, alguns desses ânions devem migrar para fora da semicélula do cátodo, ou os íons positivos devem ir para dentro. Na realidade, nenhum fluxo mensurável de elétrons ocorre entre os eletrodos, a menos que haja um meio de os íons migrarem por meio da solução de uma semicélula para outra, completando o circuito.

Na Figura 20.4, um disco de vidro poroso que separa as duas semicélulas permite a migração de íons e mantém a neutralidade elétrica das soluções. Na **Figura 20.5**, uma *ponte salina* serve para esse propósito. Essa ponte consiste em um tubo em forma de U, que contém uma solução de eletrólito, a exemplo de $NaNO_3(aq)$, cujos íons não reagem com outros íons na célula voltaica ou com os eletrodos. Geralmente, o eletrólito é incorporado a uma pasta ou a um gel para que a sua solução não escorra quando o tubo em U for invertido. Conforme a oxidação e a redução ocorrem nos eletrodos, os íons da ponte salina migram para as duas semicélulas — cátions migram para a semicélula do cátodo e ânions migram para a semicélula do ânodo — com o objetivo de neutralizar a carga nas soluções. Qualquer que seja o meio usado para permitir que os íons migrem entre as semicélulas, *os ânions sempre migram no sentido do ânodo e os cátions no sentido do cátodo*.

A **Figura 20.6** resume as diversas relações em uma célula voltaica. Em especial, observe que *os elétrons fluem do ânodo pelo circuito externo para o cátodo*. Por causa desse fluxo direcional, o ânodo em uma célula voltaica é marcado com um sinal negativo e o cátodo com um sinal positivo. Podemos visualizar os elétrons sendo atraídos do ânodo negativo para o cátodo positivo, por meio de um circuito externo.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como o balanceamento elétrico é mantido no béquer à esquerda, à medida que Zn^{2+} é formado no ânodo?

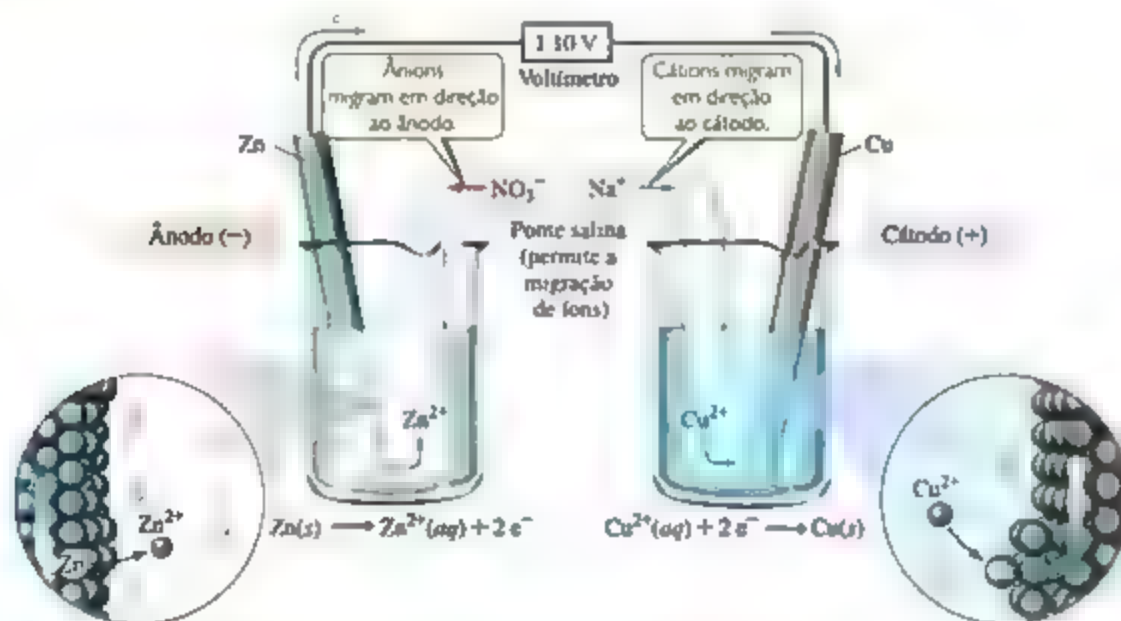



Figura 20.5 Célula voltaica que usa uma ponte salina para completar o circuito elétrico.

Figura 20.6 Resumo das reações que ocorrem em uma célula voltaica. As semicélulas podem ser separadas por um disco de vidro poroso (como na Figura 20.4) ou por uma ponte salina (como na Figura 20.5).

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.4

Descrevendo uma célula voltaica

A reação de oxirredução a seguir é espontânea:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

Uma solução contendo $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 é despejada em um béquer, e uma solução de KI em outro. Uma ponte salina é usada para unir os recipientes. Um condutor metálico, que não reage com nenhuma das soluções (como uma lâmina de platina), é suspenso em cada solução, e os dois condutores são conectados com fios por meio de um voltímetro ou algum outro dispositivo que detecte corrente elétrica. A célula voltaica resultante gera corrente elétrica. Indique a reação que ocorre no ânodo, a reação no cátodo, o sentido das migrações do elétron e do íon e os sinais dos eletrodos.

SOLUÇÃO

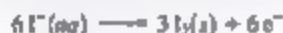
Analise Com base na equação para uma reação espontânea que ocorre em uma célula voltaica e uma descrição de como a célula é construída, devemos escrever as semirreações que ocorrem no ânodo e no cátodo, bem como os sentidos dos movimentos do elétron e dos íons, e os sinais designados aos eletrodos.

Planeje O primeiro passo é dividir a equação química em duas semirreações para identificar os processos de oxidação e redução. Depois, usamos as definições de ânodo e cátodo, bem como as demais terminologias resumidas na Figura 20.6.

Resolva Em uma semirreação, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ é convertido em $Cr^{3+}(aq)$. Começando com esses íons e, em seguida, completando e balanceando a semirreação, temos:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$$

Na outra semirreação, $I^-(aq)$ é convertido em $I_2(s)$:

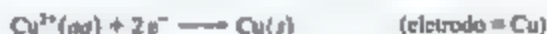
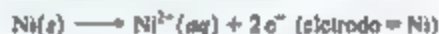
$$6\,I^-(aq) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 6\,e^-$$

Agora, podemos usar o resumo da Figura 20.6 para descrever a célula voltaica. A primeira semirreação é o processo de redução (elétrons mostrados no lado do reagente da equação). Por definição, esse processo ocorre no cátodo. A segunda semirreação é o processo de oxidação (elétrons no lado do produto da reação), que ocorre no ânodo.

Os íons I^- são a fonte de elétrons; os íons $Cr_2O_7^{2-}$ os recebem. Consequentemente, os elétrons fluem pelo circuito externo a partir do eletrodo imerso na solução de KI (o ânodo) para o eletrodo imerso na solução de $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (o cátodo). Os eletrodos em si não reagem de forma alguma; simplesmente fornecem um meio de transferência de elétrons de soluções ou para soluções. Os cátions movimentam-se pelas soluções na direção do cátodo, e os ânions movem-se na direção do ânodo. O ânodo (de onde os elétrons se movimentam) é o eletrodo negativo, e o cátodo (para onde os elétrons se movimentam) é o eletrodo positivo.

Para praticar: exercício 1

As duas semirreações a seguir ocorrem em uma célula voltaica.

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \quad \text{(eletrodo = Ni)}$$

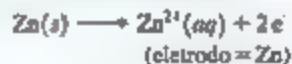
$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \quad \text{(eletrodo = Cu)}$$

Qual das seguintes alternativas descreve com mais precisão o que está ocorrendo na semicélula que contém o eletrodo de Cu e a solução de $Cu^{2+}(aq)$?

(a) O eletrodo está perdendo massa, e os cátions da ponte salina estão fluindo para a semicélula.
(b) O eletrodo está ganhando massa, e os cátions da ponte salina estão fluindo para a semicélula.
(c) O eletrodo está perdendo massa e os ânions da ponte salina estão fluindo para a semicélula.
(d) O eletrodo está ganhando massa e os ânions da ponte salina estão fluindo para a semicélula.

Para praticar: exercício 2

As duas semirreações em uma célula voltaica são:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \quad \text{(eletrodo = Zn)}$$

$$ClO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l) \quad \text{(eletrodo = Pt)}$$

(a) Indique qual reação ocorre no ânodo e qual ocorre no cátodo. **(b)** O eletrodo de zinco ganha, perde ou mantém a mesma massa à medida que a reação ocorre? **(c)** O eletrodo de platina ganha, perde ou mantém a mesma massa à medida que a reação ocorre? **(d)** Qual é o eletrodo positivo?

20.4 | POTENCIAIS DE CÉLULA SOB CONDIÇÕES PADRÃO

Por que os elétrons são transferidos espontaneamente de um átomo de Zn para um íon de Cu^{2+}, seja de modo direto, como na reação da Figura 20.3, ou por um circuito externo, como na célula voltaica da Figura 20.4? Simplificando, podemos comparar o fluxo de elétrons ao fluxo de água em uma cachoeira (**Figura 20.7**). A água flui espontaneamente por uma cachoeira por causa da diferença na energia potencial entre o topo da queda e o rio abaixo. (Seção 5.1) Igualmente, os elétrons fluem espontaneamente por um circuito externo do ânodo de uma célula voltaica para o cátodo, em razão da diferença na

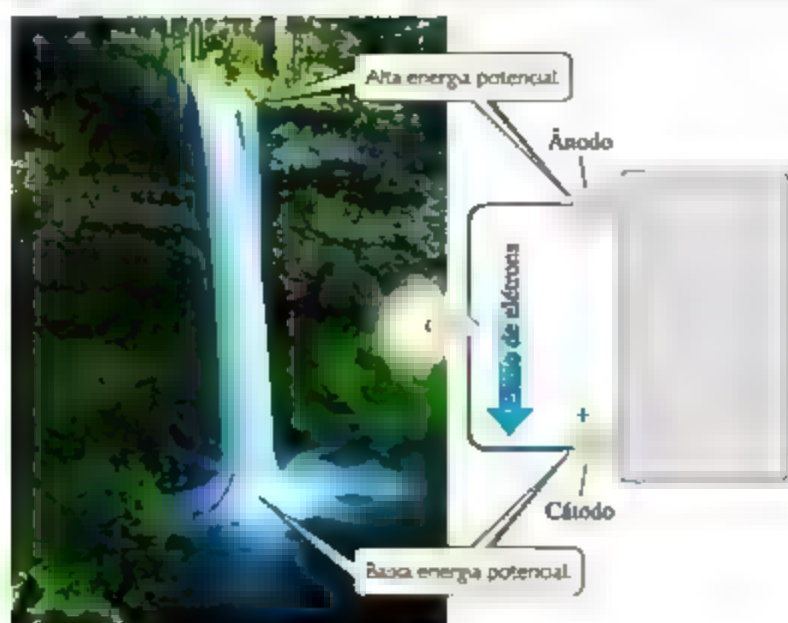



Figura 20.7 Analogia da água para o fluxo de elétrons.

energia potencial, que é mais alta no ânodo do que no cátodo. Assim, os elétrons fluem espontaneamente no sentido do eletrodo com o potencial elétrico mais positivo.

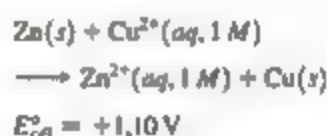
A diferença na energia potencial por carga elétrica (*diferença de potencial*) entre dois eletrodos é medida em unidades de volts. Um volt (V) é a diferença de potencial necessária para fornecer 1 joule (J) de energia para uma carga de 1 coulomb (C):

$$1\ \mathrm{V} = 1\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{C}}$$

Lembramos que um elétron tem uma carga de $1{,}60 \times 10^{-19}$ C. ∞ (Seção 2.2)

A diferença de potencial entre dois eletrodos de uma célula voltaica é chamada de **potencial da célula**, indicada como $E_{cél}$. Visto que a diferença de potencial fornece a força propulsora que impulsiona os elétrons pelo circuito externo, também a chamamos de **força eletromotriz** ("provoca o movimento do elétron") ou **fem**. Uma vez que $E_{cél}$ é medido em volts, costumamos nos referir a ele como *tensão* (ou *voltagem*) da célula.

O potencial de qualquer célula voltaica é positivo. A grandeza desse potencial depende das reações específicas que ocorrem no cátodo e no ânodo, das concentrações dos reagentes e produtos e da temperatura, que vamos considerar como 25 °C a menos que especificada de outra maneira. Nesta seção, teremos como foco as células que funcionam a 25 °C sob *condições padrão*. Conforme a Tabela 19.2, as condições padrão incluem concentrações de 1 *M* para reagentes e produtos em solução e 1 atm de pressão para os que são gases. O potencial da célula em condições padrão é denominado **potencial padrão da célula ou fem padrão** e representado por $E^{\circ}_{cél}$. Por exemplo, para a célula voltaica Zn–Cu da Figura 20.5, o potencial padrão da célula a 25 °C é +1,10 V:

$$\mathrm{Zn}(s) + \mathrm{Cu}^{2+}(aq, 1\ M) \longrightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(aq, 1\ M) + \mathrm{Cu}(s)$$
$$E^{\circ}_{cél} = +1{,}10\ \mathrm{V}$$

Lembramos que o índice superior ° indica condições de estado padrão. ∞ (Seção 5.7)

Reflita

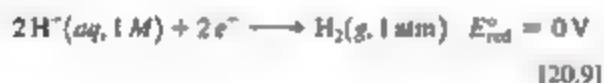
Se um potencial padrão da célula é o $E^{\circ}_{cél} = +0{,}85$ V a 25 °C, a reação redox da célula é espontânea?

POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO

O potencial padrão de uma célula voltaica, $E^{\circ}_{cél}$, depende de semicélulas específicas de cátodo e ânodo. Em princípio, poderíamos tabelar os potenciais padrão da célula para todas as combinações possíveis de cátodo–ânodo. Entretanto, não é necessário fazer esse trabalho árduo. Em vez disso, podemos atribuir um potencial padrão para cada semicélula e usar esses potenciais para determinar $E^{\circ}_{cél}$. O potencial da célula representa a diferença entre dois potenciais de semicélula. Por convenção, o potencial associado a cada eletrodo é escolhido como o potencial para a *redução* que ocorre nele. Dessa forma, os potenciais padrão de semicélula são tabelados para as reações de redução. Isso significa que são os **potenciais padrão de redução**, indicados como E°_{red}. O potencial padrão da célula, $E^{\circ}_{cél}$, é dado pelo potencial padrão de redução da reação do cátodo, E°_{red} (cátodo), *menos* o potencial padrão de redução da reação do ânodo, E°_{red} (ânodo):

$$E^\circ_{cél} = E^\circ_{red}\text{ (cátodo)} - E^\circ_{red}\text{ (ânodo)} \qquad [20.8]$$

Não é possível medir o potencial padrão de redução de uma semirreação diretamente. Entretanto, se atribuirmos um potencial padrão de redução para uma certa semirreação de referência, podemos determinar os potenciais padrão de redução de outras semirreações em relação àquele valor de referência. A semirreação de referência é a redução de $H^+(aq)$ a $H_2(g)$ sob condições padrão, à qual se atribui um potencial padrão de redução de exatamente 0 V:

$$2\,H^+(aq, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\text{ atm}) \quad E^\circ_{red} = 0\text{ V} \qquad [20.9]$$

Um eletrodo desenvolvido para produzir essa semirreação é chamado **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH) e consiste em um fio de platina conectado a um pedaço de lâmina de platina, coberto com platina finamente dividida, que serve como uma superfície inerte para a reação (**Figura 20.8**). O EPH permite que a platina fique em contato com 1 *M* de $H^+(aq)$ e com um fluxo de gás hidrogênio a 1 atm. O EPH pode funcionar como o ânodo ou como o cátodo de uma célula, dependendo da natureza do outro eletrodo.

A **Figura 20.9** mostra uma célula voltaica usando EPH. A reação espontânea está representada na Figura 20.1, ou seja, a oxidação de Zn e a redução de H^+.

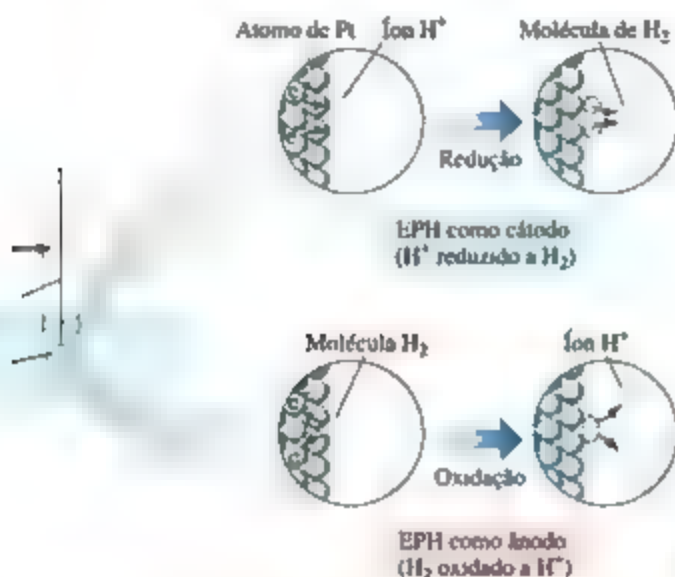



Figura 20.8 O eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) é usado como um eletrodo de referência.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que os íons Na^+ migram para a semicélula do cátodo à medida que a reação na célula prossegue?

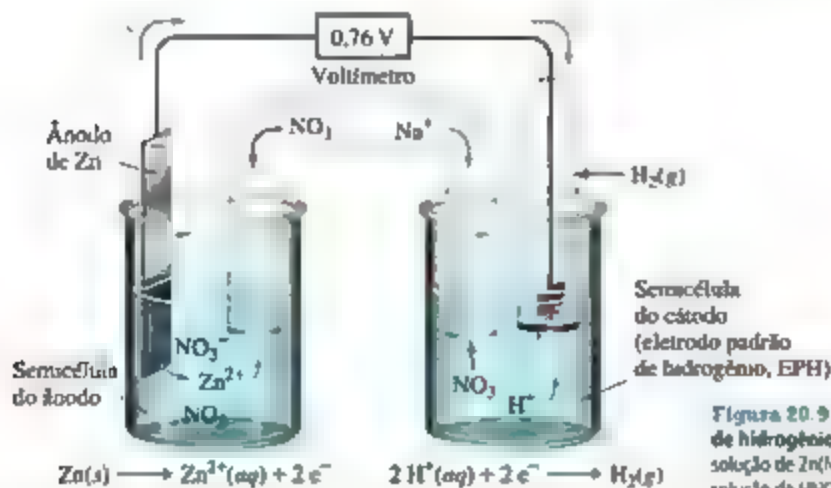



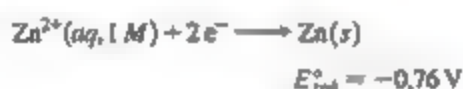
Figura 20.9 Célula voltaica que usa um eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). A semicélula do ânodo é Zn metálico em uma solução de $Zn(NO_3)_2(aq)$, e a semicélula de cátodo é EPH em uma solução de $HNO_3(aq)$.

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Quando a célula é operada sob condições padrão, seu potencial é +0,76 V. Ao aplicar o potencial padrão de célula ($E^\circ_{cél} = 0,76$ V), o potencial padrão de redução definido do H^+ ($E^\circ_{red} = 0$ V) e a Equação 20.8, podemos determinar o potencial padrão de redução para a semirreação Zn^{2+}/Zn:

$$\begin{aligned} E^\circ_{cél} &= E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ânodo}) \\ +0,76\ \text{V} &= 0\ \text{V} - E^\circ_{red}\,(\text{ânodo}) \\ E^\circ_{red}\,(\text{ânodo}) &= -0,76\ \text{V} \end{aligned}$$

Portanto, um potencial padrão de redução de −0,76 V pode ser atribuído à redução de Zn^{2+} a Zn.

$$Zn^{2+}(aq, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0,76\ \text{V}$$

Escrevemos a reação como uma redução, embora a reação de Zn, na Figura 20.9, seja uma oxidação. *Quando atribuímos um potencial elétrico a uma semirreação, escrevemos a reação como uma redução.* No entanto, semirreações são reversíveis, podendo operar como reduções ou oxidações. Consequentemente, às vezes, as semirreações são escritas usando duas setas ($\rightleftharpoons$) entre reagentes e produtos, como nas reações de equilíbrio.

Os potenciais padrão de redução para outras semirreações podem ser determinados de modo análogo ao usado para Zn^{2+}/Zn. A **Tabela 20.1** relaciona alguns potenciais padrão de redução; uma lista mais completa é encontrada no Apêndice E. Esses potenciais padrão de redução, que costumam ser chamados de *potenciais de semicélula*, podem ser combinados para calcular os valores de $E^\circ_{cél}$ de uma grande variedade de células voltaicas.

Reflita

Para a semirreação $Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(g)$, quais são as condições padrão para reagente e produto?

Visto que o potencial elétrico mede a energia potencial por carga elétrica, os potenciais padrão de redução são propriedades intensivas. ∞ (Seção 1.3) Em outras palavras, se aumentarmos a quantidade de substâncias em uma reação redox, aumentaremos tanto a energia quanto as cargas envolvidas, mas a razão energia (joules)/carga elétrica (coulombs) permanece constante (V = J/C). Dessa forma, *a variação do coeficiente estequiométrico em uma semirreação não afeta o valor do potencial padrão de redução.* Por exemplo, E°_{red} para a redução de 10 mols de Zn^{2+} é igual àquele para a redução de 1 mol de Zn^{2+}.

$$10\,Zn^{2+}(aq, 1\,M) + 20\,e^- \longrightarrow 10\,Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0,76\ \text{V}$$

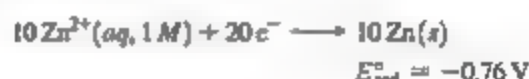



Tabela 20.1 Potenciais padrão de redução em água a 25 °C.

E°_{red} (V)	Semirreação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [definido]	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$
−0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$
−0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$
−0,83	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$
−1,66	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$
−2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
−3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.5

Cálculo de $E°_{red}$ a partir de $E°_{cél}$.

Para a célula voltaica $Zn–Cu^{2+}$, mostrada na Figura 20.5, temos:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq, 1\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(aq, 1\,M) + Cu(s) \qquad E°_{cél} = 1{,}10\text{ V}$$

Dado que o potencial padrão de redução de Zn^{2+} para $Zn(s)$ é $-0{,}76$ V, calcule $E°_{red}$ para a redução de Cu^{2+} a Cu

$$Cu^{2+}(aq, 1\,M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

SOLUÇÃO

Analise A partir de $E°_{cél}$ e $E°_{red}$ para Zn^{2+}, devemos calcular $E°_{red}$ para Cu^{2+}.

Planeje Na célula voltaica, Zn é oxidado e, portanto, é o ânodo. Dessa forma, $E°_{red}$ para Zn^{2+} é $E°_{red}$ (ânodo). Como Cu^{2+} é reduzido, está na semirreação do cátodo. Assim, o potencial de redução desconhecido para Cu^{2+} é $E°_{red}$ (cátodo).

Resolva

$$E°_{cél} = E°_{red}\,(\text{cátodo}) - E°_{red}\,(\text{ânodo})$$
$$1{,}10\text{ V} = E°_{red}\,(\text{cátodo}) - (-0{,}76\text{ V})$$
$$E°_{red}\,(\text{cátodo}) = 1{,}10\text{ V} - 0{,}76\text{ V} = 0{,}34\text{ V}$$

Confira Esse potencial padrão de redução está de acordo com o relacionado na Tabela 20.1.

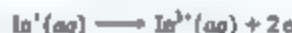
Comentário O potencial padrão de redução para Cu^{2+} pode ser representado como $E°_{Cu^{2+}} = 0{,}34$ V e para Zn^{2+} como $E°_{Zn^{2+}} = -0{,}76$ V. O índice subscrito identifica o íon reduzido na semirreação de redução.

Para praticar: exercício 1

Uma célula fotovoltaica, baseada na reação $2\,Eu^{2+}(aq) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Eu^{3+}(aq) + Ni(s)$, gera $E°_{cél} = 0{,}07$ V. Dado o potencial de redução padrão de Ni^{2+}, fornecido na Tabela 20.1, qual é o potencial de redução padrão para a reação $Eu^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Eu^{2+}(aq)$? **(a)** $-0{,}35$ V, **(b)** 0,35 V, **(c)** $-0{,}21$ V, **(d)** 0,21 V, **(e)** 0,07 V.

Para praticar: exercício 2

O potencial padrão de uma célula voltaica é 1,46 V, com base nas seguintes semirreações:

$$In^{+}(aq) \longrightarrow In^{3+}(aq) + 2e^-$$
$$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$$

Com base na Tabela 20.1, calcule $E°_{red}$ para a redução de In^{3+} para In^{+}.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.6

Cálculo de $E°_{cél}$ a partir de $E°_{red}$

Use a Tabela 20.1 para calcular $E°_{cél}$ para a célula voltaica descrita no *Exercício resolvido 20.4*, que se baseia na reação:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

SOLUÇÃO

Analise Com base na equação para uma reação redox, devemos usar os dados da Tabela 20.1 para calcular o potencial padrão para a célula voltaica associada.

Planeje O primeiro passo é identificar as semirreações que ocorrem no cátodo e no ânodo, que já fizemos no *Exercício resolvido 20.4*. Depois, usamos os dados da Tabela 20.1 e a Equação 20.8 para calcular o potencial padrão de célula.

Resolva As semirreações são:

Cátodo:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$$

Ânodo:

$$6\,I^-(aq) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 6e^-$$

De acordo com a Tabela 20.1, o potencial padrão de redução para a redução de $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} é $+1{,}33$ V; o potencial padrão de redução para a redução de I_2 a I^- (o inverso da semirreação de oxidação) é $+0{,}54$ V. Aplicamos esses dados na Equação 20.8:

$$E°_{cél} = E°_{red}\,(\text{cátodo}) - E°_{red}\,(\text{ânodo})$$
$$= 1{,}33\text{ V} - 0{,}54\text{ V} = 0{,}79\text{ V}$$

Embora a semirreação do iodeto deva ser multiplicada por três para obtermos uma equação balanceada para a reação, o valor de $E°_{red}$ não é multiplicado por três. Como observamos, o potencial padrão de redução é uma propriedade intensiva, logo, independe dos coeficientes estequiométricos específicos.

Confira O potencial da célula, 0,79 V, é um número positivo. Como observado anteriormente, uma célula voltaica deve ter um potencial positivo.

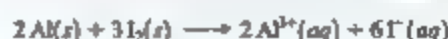
Para praticar: exercício 1

Com base nos dados da Tabela 20.1, qual valor você calcularia para a fem padrão ($E^\circ_{cél}$) de uma célula voltaica, que emprega a reação total da célula $2\,Ag^+(aq) + Ni(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Ni^{2+}(aq)$?

(a) +0,52 V, (b) −0,52 V, (c) +1,08 V, (d) −1,08 V, (e) +0,80 V.

Para praticar: exercício 2

Com base nos dados na Tabela 20.1, calcule a fem para uma célula que emprega a seguinte reação total da célula:

$$2\,Al(s) + 3\,I_2(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 6\,I^-(aq)$$

Para cada semicélula de uma célula voltaica, o potencial padrão de redução fornece uma medida da tendência para a reação ocorrer: *quanto mais positivo for o valor de E°_{red}, maior será a tendência de redução sob condições padrão*. Em qualquer célula voltaica nessas condições, o valor de E°_{red} no cátodo é mais positivo do que o de E°_{red} para a reação no ânodo. Resumindo, os elétrons fluem espontaneamente pelo circuito interno, do eletrodo com o valor mais negativo de E°_{red} para o eletrodo com o valor mais positivo de E°_{red}. A **Figura 20.10** ilustra a relação entre os potenciais padrão de redução para as duas semirreações da célula voltaica Zn–Cu da Figura 20.5.

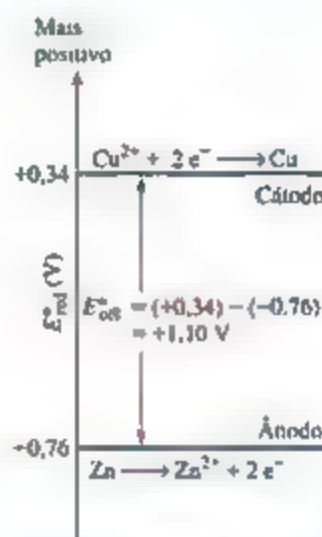



Figura 20.10 Potenciais de semicélula e potencial de célula padrão para a célula voltaica Zn–Cu.

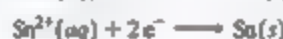
Reflita

O potencial padrão de redução de $Ni^{2+}(aq)$ é $E^\circ_{red} = -0,28$ V e de $Fe^{2+}(aq)$ é $E^\circ_{red} = -0,44$ V. Em uma célula voltaica Ni–Fe, qual eletrodo é o cátodo: Ni ou Fe?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.7

Determinação de semirreações em eletrodos e cálculo de potenciais de célula

Uma célula voltaica é baseada nas duas semirreações a seguir:

$$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$$
$$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$$

Com base nos dados do Apêndice E, determine (a) as semirreações que ocorrem no cátodo e no ânodo, e (b) o potencial padrão da célula.

SOLUÇÃO

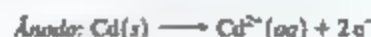
Analise Precisamos consultar E°_{red} para as duas semirreações e aplicar esses valores para determinar o cátodo e o ânodo da célula e, depois, para calcular o potencial padrão de célula, $E^\circ_{cél}$.

Planeje O cátodo terá a redução com o valor mais positivo de E°_{red}, e o ânodo terá a reação com o valor menos positivo de E°_{red}. Para escrever a semirreação do ânodo, invertemos a semirreação escrita para a redução, de modo que a semirreação é escrita como uma oxidação.

Resolva (a) De acordo com o Apêndice E, $E^\circ_{red}(Cd^{2+}/Cd) = -0,403$ V e $E^\circ_{red}(Sn^{2+}/Sn) = -0,136$ V. O potencial padrão de redução para Sn^{2+} é mais positivo (menos negativo) que aquele para Cd^{2+}; com isso, a redução de Sn^{2+} é a reação que ocorre no cátodo.

$$\textit{Cátodo: } Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$$

A reação do ânodo, consequentemente, é a perda de elétrons pelo Cd:

$$\textit{Ânodo: } Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + 2e^-$$

(b) O potencial da célula é dado pela diferença entre os potenciais padrão de redução do cátodo e do ânodo (Equação 20.8):

$$E^\circ_{cél} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ânodo})$$
$$= (-0{,}136\ V) - (-0{,}403\ V) = 0{,}267\ V$$

Observe que não é importante que os valores de E°_{red} de ambas as semirreações sejam negativos; os valores negativos indicam simplesmente de que maneira essas reduções são comparadas à reação de referência, que representa a redução de $H^+(aq)$.

Confira O potencial da célula é positivo, como deve ser no caso de uma célula voltaica.

Para praticar: exercício 1

Considere três células voltaicas, todas elas semelhantes à Figura 20.5. Em cada célula voltaica, uma semicélula contém uma solução de 1,0 *M* de $Fe(NO_3)_2(aq)$ com um eletrodo de Fe. O conteúdo das outras semicélulas são conforme o seguinte:

Célula 1: uma solução de 1,0 *M* de $CuCl_2(aq)$ com um eletrodo de Cu.

Célula 2: uma solução de 1,0 *M* de $NiCl_2(aq)$ com um eletrodo de Ni.

Célula 3: uma solução de 1,0 *M* de $ZnCl_2(aq)$ com um eletrodo de Zn.

Em qual(is) célula(s) voltaica(s) o ferro atua como o ânodo? (a) Célula 1, (b) Célula 2, (c) Célula 3, (d) Células 1 e 2, (e) Todas as três células.

Para praticar: exercício 2

Uma célula voltaica é baseada em uma semicélula Co^{2+}/Co e em uma semicélula AgCl/Ag. (a) Qual semirreação ocorre no ânodo? (b) Qual é o potencial padrão da célula?

FORÇAS DE AGENTES OXIDANTES E REDUTORES

A Tabela 20.1 apresenta as semirreações por ordem decrescente de tendência a sofrer redução. Por exemplo, F_2 está no topo da tabela, com o valor mais positivo para E°_{red}. Assim, F_2 é a espécie mais facilmente reduzida na Tabela 20.1. Portanto, é o agente oxidante mais forte entre os listados.

Entre os agentes oxidantes mais utilizados estão os halogênios, O_2, e os oxiânions, como MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ e NO_3^-, cujos átomos centrais têm estados de oxidação altamente positivos. De acordo com a Tabela 20.1, todas essas espécies têm valores altamente positivos de E°_{red}, de modo que sofrem redução com muita facilidade.

Quanto menor for a tendência de uma semirreação ocorrer em um sentido, maior será a sua tendência em ocorrer no sentido oposto. Assim, *a semirreação com o potencial de redução mais negativo na Tabela 20.1 é aquela mais facilmente invertida, de modo a ocorrer como uma oxidação*. Na base da tabela, $Li^+(aq)$ é a espécie mais difícil de reduzir e, portanto, o agente oxidante mais fraco da lista. Embora $Li^+(aq)$ tenha pouca tendência em ganhar elétrons, a reação inversa, oxidação de $Li(s)$ para $Li^+(aq)$, é altamente favorável. Assim, Li é o agente redutor mais forte entre as substâncias listadas na Tabela 20.1. (Note que, em virtude de a Tabela 20.1 listar semirreações como reduções, somente as substâncias no lado reagente dessas equações podem servir como agentes oxidantes, e apenas aqueles no lado do produto podem servir como agentes redutores.)

Agentes redutores de uso mais comuns incluem H_2 e os metais ativos, como metais alcalinos e alcalinos terrosos. Outros metais cujos cátions apresentam valores negativos de E°_{red} — Zn e Fe, por exemplo — também são usados como agentes redutores. As soluções de agentes redutores são difíceis de estocar por longos períodos em virtude da presença onipresente de O_2, um bom agente oxidante.

As informações contidas na Tabela 20.1 são resumidas graficamente na **Figura 20.11**. Para as semirreações no topo da Tabela 20.1, as substâncias no lado do reagente na equação são aquelas que se reduzem mais facilmente; portanto, os agentes oxidantes mais fortes. As substâncias no lado do produto dessas reações são as mais difíceis de reduzir; portanto, os agentes redutores mais fracos da tabela. Assim, a Figura 20.11 mostra $F_2(g)$ como o agente oxidante mais forte, e $F^-(aq)$ como o agente redutor mais fraco. Por outro lado, os reagentes em semirreações na parte inferior da Tabela 20.1, a exemplo do $Li^+(aq)$, são os mais difíceis de reduzir e, portanto, os agentes oxidantes mais fracos, ao passo que os produtos dessas reações, como $Li(s)$, são as espécies oxidadas mais facilmente na tabela e, portanto, os agentes redutores mais fortes.

Essa relação inversa entre as forças oxidante e redutora assemelha-se à relação inversa entre as forças de ácidos e bases conjugadas. (Seção 16.2 e Figura 16.3)

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.8

Determinação de forças relativas de agentes oxidantes

Com base na Tabela 20.1, classifique os íons a seguir por ordem crescente de força como agentes oxidantes: $NO_3^-(aq)$, $Ag^+(aq)$, $Cr_2O_7^{2-}$

SOLUÇÃO

Análise Deve-se classificar as habilidades de vários íons para atuar como agentes oxidantes.

Planeje Quanto mais facilmente um íon é reduzido (quanto mais positivo seu valor de $E°_{red}$), mais forte ele é como agente oxidante.

Resolva De acordo com a Tabela 20.1, temos

$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l) \quad E°_{red} = +0,96\ V$$

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \quad E°_{red} = +0,80\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad E°_{red} = +1,33\ V$$

Visto que seu potencial padrão de redução é o mais positivo, $Cr_2O_7^{2-}$ é o agente oxidante mais forte dos três. A ordem de classificação é $Ag^+ < NO_3^- < Cr_2O_7^{2-}$

Para praticar: exercício 1

Com base nos dados da Tabela 20.1, qual das seguintes espécies pode-se esperar que seja o agente oxidante mais forte? (a) $Cl^-(aq)$, (b) $Cl_2(g)$, (c) $O_2(g)$, (d) $H^+(aq)$, (e) $Na^+(aq)$.

Para praticar: exercício 2

Com base na Tabela 20.1, classifique as espécies a seguir por ordem do agente redutor mais forte para o mais fraco: $I^-(aq)$, $Fe(s)$, $Al(s)$.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Uma solução ácida pode oxidar um pedaço de alumínio?

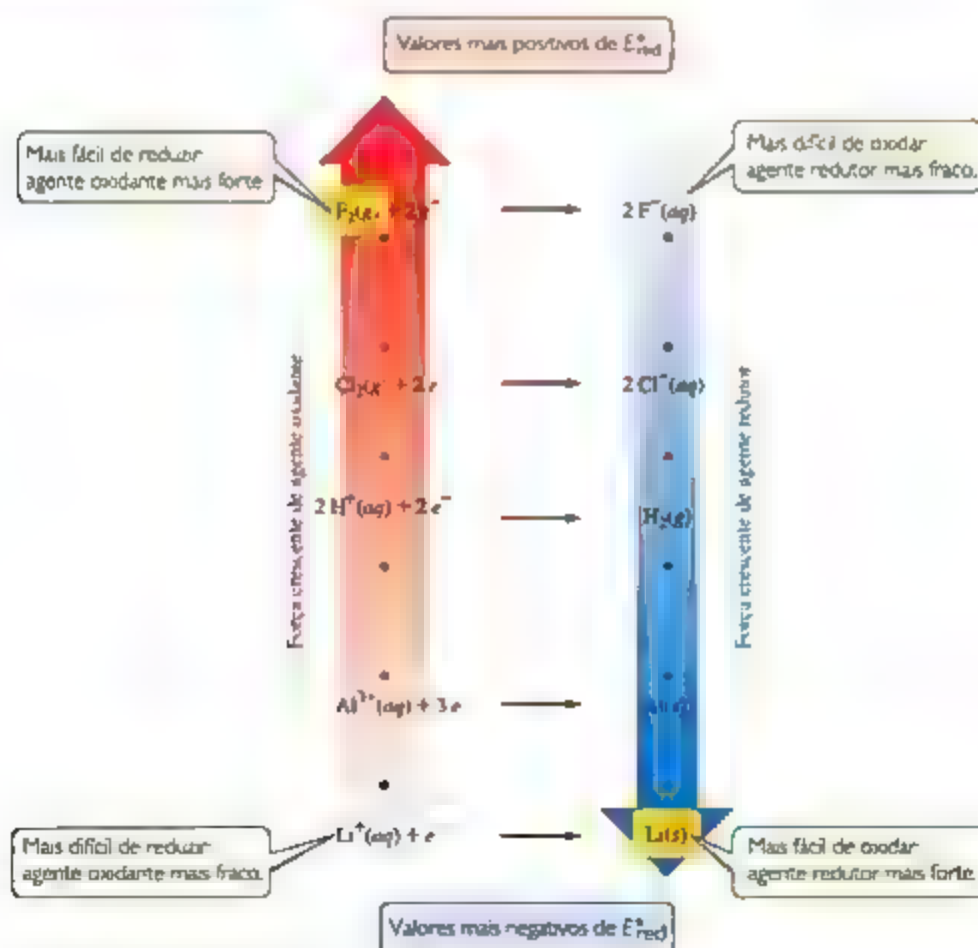



Figura 20.11 Forças relativas de agentes oxidantes e redutores.

20.5 | ENERGIA LIVRE E REAÇÕES REDOX

Podemos observar que as células voltaicas usam reações redox, que ocorrem espontaneamente, para produzir um potencial positivo de célula. Dados os potenciais de semicélulas, podemos determinar se uma reação é espontânea. Para isso, usamos uma forma da Equação 20.8 que descreve reações redox em geral, não somente reações em células voltaicas.

$$E° = E°_{red}\text{ (processo de redução)} - E°_{red}\text{ (processo de oxidação)} \quad [20.10]$$

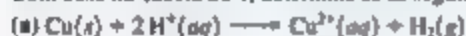
Ao escrever a Equação 20.10 dessa forma, retiramos o índice subscrito "cél" para indicar que a fem calculada não se refere necessariamente a uma célula voltaica. Também generalizamos os potenciais padrão de redução, ao usar os termos gerais *redução* e *oxidação*, em vez dos termos específicos para células voltaicas, *cátodo* e *ânodo*. Agora, podemos fazer uma afirmação genérica sobre a espontaneidade de uma reação e sua fem associada, *E*: *um valor positivo de E indica um processo espontâneo, e um valor negativo de E indica um processo não espontâneo*. Vamos considerar *E* para representar a fem sob condições não padrão, e *E°* para indicar a fem padrão.

Podemos usar os potenciais padrão de redução para entender a série de atividade dos metais. ∞ (Seção 4.4) Lembramos que qualquer metal na série de atividade (Tabela 4.5) é oxidado pelos íons de qualquer outro metal abaixo dele. Agora, podemos identificar a origem

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.9

Determinação da espontaneidade

Com base na Tabela 20.1, determine se as seguintes reações são espontâneas sob condições padrão:

(a) $Cu(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$
(b) $Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$

SOLUÇÃO

Analise A partir de duas reações, devemos determinar se cada uma delas é espontânea.

Planeje Para determinar se uma reação redox é espontânea sob condições padrão, em primeiro lugar, precisamos escrever suas semirreações de redução e oxidação. Em seguida, podemos usar os potenciais padrão de redução e a Equação 20.10 para calcular a fem padrão, *E°*, da reação. Se uma reação é espontânea, sua fem padrão deve ser um número positivo.

Resolva (a) Em primeiro lugar, devemos identificar as semirreações de oxidação e redução que, quando combinadas, resultam na reação total.

$$\textit{Redução: } 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$$
$$\textit{Oxidação: } Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Procuramos os potenciais padrão de redução para ambas as semirreações, que consideraremos para calcular *E°*, por meio da Equação 20.10:

$$E° = E°_{red}\text{ (processo de redução)} - E°_{red}\text{ (processo de oxidação)} = (0\text{ V}) - (0{,}34\text{ V}) = -0{,}34\text{ V}$$

Visto que o valor de *E°* é negativo, a reação não é espontânea no sentido escrito. O cobre metálico não reage com ácidos, conforme escrito na equação (a). Entretanto, a reação inversa é espontânea e tem valor positivo de *E°*:

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq) \quad E° = +0{,}34\text{ V}$$

Assim, Cu^{2+} pode ser reduzido por H_2.

(b) Seguimos um procedimento análogo ao do item (a).

$$\textit{Redução: } Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$$
$$\textit{Oxidação: } 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2\,e^-$$

Nesse caso,

$$E° = (1{,}36\text{ V}) - (0{,}54\text{ V}) = +0{,}82\text{ V}$$

Como o valor de *E°* é positivo, essa reação é espontânea e poderia ser usada para construir uma célula voltaica.

Para praticar: exercício 1

Qual dos seguintes elementos é capaz de oxidar íons $Fe^{2+}(aq)$ para íons $Fe^{3+}(aq)$: cloro, bromo ou iodo? (a) I_2, (b) Cl_2, (c) Cl_2 e I_2, (d) Cl_2 e Br_2, (e) todos os três elementos.

Para praticar: exercício 2

Partindo dos potenciais padrão de redução, listados no Apêndice E, determine quais das seguintes reações são espontâneas sob condições padrão:

(a) $I_2(s) + 5\,Cu^{2+}(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,IO_3^-(aq) + 5\,Cu(s) + 12\,H^+(aq)$
(b) $Hg^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow Hg(l) + I_2(s)$
(c) $H_2SO_3(aq) + 2\,Mn(s) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow S(s) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 3\,H_2O(l)$

dessa regra com base nos potenciais padrão de redução. A série de atividade consiste em reações de oxidação dos metais, ordenados do agente redutor mais forte no topo para o agente redutor mais fraco na base. (Portanto, a ordem é "invertida" em relação à da Tabela 20.1.) Por exemplo, o níquel fica acima da prata na série de atividades, tornando-o o agente redutor mais forte. Visto que um agente redutor é oxidado em qualquer reação redox, o níquel é mais facilmente oxidado do que a prata. Portanto, em uma mistura de cátions de níquel metálico e prata, esperamos uma reação de deslocamento em que os íons de prata são deslocados na solução pelos íons de níquel

$$Ni(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

Nessa reação, Ni é oxidado e Ag^+, reduzido. Consequentemente, a fem padrão para a reação é:

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ_{red}\,(Ag^+/Ag) - E^\circ_{red}(Ni^{2+}/Ni) \\ &= (+0{,}80\ V) - (-0{,}28\ V) = +1{,}08\ V \end{aligned}$$

O valor positivo de E° indica que o deslocamento da prata pelo níquel resultante da oxidação de Ni metálico e redução de Ag^+ é um processo espontâneo. Lembramos que a semirreação da prata é multiplicada por dois, mas não o potencial de redução.

Figura 20.12 Michael Faraday. Faraday (1791–1867) nasceu na Inglaterra, filho de um pobre ferreiro. Aos 14 anos de idade, foi aprendiz de um encadernador, que o permitiu ler e assistir a palestras. Em 1812, ele se tornou assistente no laboratório de Humphry Davy, no Royal Institution e acabou por sucedê-lo como o cientista mais famoso e influente da Inglaterra. Entre seu incrível número de importantes descobertas está a formulação das relações quantitativas entre corrente elétrica e extensão da reação química em células eletroquímicas.

Reflita

Com base em suas posições relativas na Tabela 4.5, qual terá um potencial padrão de redução mais positivo, Sn^{2+} ou Ni^{2+}?

FEM, ENERGIA LIVRE E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

A variação na energia livre de Gibbs, ΔG, é uma medida da espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes. (Seção 19.5) A fem, E, de uma reação redox indica também se a reação é espontânea. A relação entre a fem e a variação de energia livre é

$$\Delta G = -nFE \qquad [20.11]$$

Nessa equação, n é um número positivo sem unidades, que representa o número de elétrons transferidos de acordo com a equação balanceada da reação, e F é a **constante de Faraday**, em homenagem a Michael Faraday (**Figura 20.12**):

$$F = 96.485\ C/mol = 96.485\ J/V\text{-}mol$$

A constante de Faraday é a grandeza de carga elétrica em 1 mol de elétrons.

As unidades de ΔG, calculadas pela Equação 20.11, são J/mol. Assim como na Equação 19.19, usamos "por mol" no sentido de por mol da reação indicada pelos coeficientes na equação balanceada. (Seção 19.7)

Tanto n quanto F são números positivos. Portanto, um valor positivo de E na Equação 20.11 leva a um valor negativo de ΔG. Lembre-se: *tanto um valor positivo de E quanto um negativo de ΔG indicam uma reação espontânea.* Quando reagentes e produtos estão todos em seus estados padrão, a Equação 20.11 pode ser modificada para relacionar ΔG° e ΔE°:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \qquad [20.12]$$

Visto que ΔG° está relacionado à constante de equilíbrio, K, para uma reação com expressão $\Delta G^\circ = -RT\ln K$ (Equação 19.20), podemos relacionar E° a K, solucionando a Equação 20.12 para E° e, em seguida, substituindo a expressão da Equação 19.20 para ΔG°

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} = \frac{-RT\ln K}{-nF} = \frac{RT}{nF}\ln K \qquad [20.13]$$

A **Figura 20.13** resume as relações entre E°, ΔG° e K.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que a variável n representa nas equações $\Delta G°$ e $E°$?

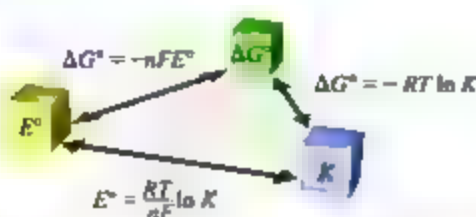



Figura 20.13 Relações entre $E°$, $\Delta G°$ e K. Qualquer um destes parâmetros importantes pode ser utilizado para calcular os outros dois. Os sinais de $E°$ e ΔG determinam o sentido em que a reação prossegue sob condições padrão. A magnitude de K determina as grandezas relativas de reagentes e produtos em uma mistura no equilíbrio.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.10

Aplicação de potenciais padrão de redução para calcular $\Delta G°$ e K

(a) Use os potenciais padrão de redução, listados na Tabela 20.1, para calcular a variação da energia livre, $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio, K, a 298 K, para a seguinte reação:

$$4\,Ag(s) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Ag^+(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(b) Suponha que a reação do item (a) fosse escrita como o seguinte:

$$2\,Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Ag^+(aq) + H_2O(l)$$

Quais são os valores de $\Delta G°$, $E°$ e K quando a reação é escrita dessa forma?

SOLUÇÃO

Analise Deve-se determinar $\Delta G°$ e K para uma reação redox, com base nos potenciais padrão de redução.

Planeje Consideramos os dados da Tabela 20.1 e da Equação 20.10 para determinar $E°$ para a reação e, depois, usamos $E°$ na Equação 20.12 para calcular $\Delta G°$. Podemos aplicar tanto a Equação 19.20 quanto a Equação 20.13 para calcular K.

Resolva

(a) Em primeiro lugar, calculamos $E°$ quebrando a equação em duas semirreações e obtendo os valores de $E°_{red}$ a partir da Tabela 20.1 (ou Apêndice E):

Redução: $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $\quad E°_{red} = +1{,}23\text{ V}$

Oxidação: $4\,Ag(s) \longrightarrow 4\,Ag^+(aq) + 4\,e^-$ $\quad E°_{red} = +0{,}80\text{ V}$

Embora a segunda semirreação tenha 4 Ag, usamos o valor de $E°_{red}$ diretamente da Tabela 20.1, porque a fem é uma propriedade intensiva.

Usando a Equação 20.10, temos:

$$E° = (1{,}23\text{ V}) - (0{,}80\text{ V}) = 0{,}43\text{ V}$$

As semirreações mostram a transferência de quatro elétrons. Portanto, para essa reação, $n = 4$. Agora, aplicamos a Equação 20.12 para calcular $\Delta G°$:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -nFE° \\ &= -(4)(96.485\text{ J/V-mol})(+0{,}43\text{ V}) \\ &= -1{,}7 \times 10^5\text{ J/mol} = -170\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Agora, precisamos calcular a constante de equilíbrio, K, considerando $\Delta G° = -RT \ln K$. Visto que $\Delta G°$ é um número grande e negativo, isso significa que a reação é termodinamicamente muito favorável, portanto, esperamos que K seja grande.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -RT \ln K \\ -1{,}7 \times 10^5\text{ J/mol} &= -(8{,}314\text{ J/K mol})(298\text{ K}) \ln K \\ \ln K &= \frac{-1{,}7 \times 10^5\text{ J/mol}}{-(8{,}314\text{ J/K mol})(298\text{ K})} \\ \ln K &= 69 \\ K &= 9 \times 10^{29}\end{aligned}$$

(b) A equação total é igual ao item (a), multiplicada por $\frac{1}{2}$. As semirreações são:

Redução: $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad E^\circ_{red} = +1{,}23\ V$

Oxidação: $2Ag(s) \longrightarrow 2Ag^+(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ_{red} = +0{,}80\ V$

Os valores de E°_{red} são iguais ao item (a); não variam ao multiplicar as semirreações por $\frac{1}{2}$. Portanto, E° tem o mesmo valor que no item (a): $E^\circ = +0{,}43$ V. Entretanto, observe que o valor de n variou para $n = 2$, que é metade do valor no item (a):

$$\Delta G^\circ = -(2)(96.485\ J/V\text{-mol})(+0{,}43\ V) = -83\ kJ/mol$$

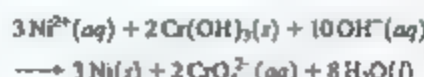
O valor de ΔG° é a metade do valor no item (a) porque os coeficientes na equação química são a metade do valor em (a). Agora, podemos calcular K como antes.

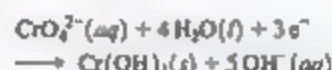
$$-8{,}3 \times 10^4\ J/mol = -(8{,}314\ J/K\ mol)(298\ K)\ \ln K$$
$$K = 4 \times 10^{14}$$

Comentário E° é uma grandeza *intensiva*, portanto, multiplicar uma equação química por determinado fator não afetará o valor de E°. Entretanto, a multiplicação de uma equação afetará o valor de n e, consequentemente, o valor de ΔG°. A variação na energia livre, em unidades de J/mol da reação como escrita, é uma grandeza *extensiva*. A constante de equilíbrio também é uma grandeza extensiva.

Para praticar: exercício 1

Para a reação

$$3Ni^{2+}(aq) + 2Cr(OH)_3(s) + 10OH^-(aq) \longrightarrow 3Ni(s) + 2CrO_4^{2-}(aq) + 8H_2O(l)$$

$\Delta G^\circ = +87$ kJ/mol. Dado o potencial padrão de redução de $Ni^{2+}(aq)$ na Tabela 20.1, qual valor você calcula para o potencial padrão de redução da semirreação

$$CrO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5OH^-(aq)$$

(a) −0,43 V (b) −0,28 V (c) 0,02 V (d) −0,13 V (e) −0,15 V

Para praticar: exercício 2

Considere a seguinte reação:

$$2Ag^+(aq) + H_2(g) \longrightarrow 2Ag(s) + 2H^+(aq)$$

Calcule ΔG°_f para o íon $Ag^+(aq)$ a partir dos potenciais padrão de redução na Tabela 20.1 e do fato de que ΔG°_f para $H_2(g)$, $Ag(s)$ e $H^+(aq)$ é sempre igual a zero. Compare sua resposta ao valor dado no Apêndice C.

Para qualquer processo espontâneo, ΔG é uma medida do trabalho útil, $w_{máx}$, que pode ser extraído do processo: $\Delta G = w_{máx}$. (Seção 19.5) Visto que $\Delta G = -nFE$, o máximo trabalho elétrico útil obtido a partir de uma célula voltaica é

$$w_{máx} = -nFE_{cél} \qquad [20.14]$$

Uma vez que a fem da célula, $E_{cél}$, é sempre positiva para uma célula voltaica, $w_{máx}$ é negativo, indicando que o trabalho é realizado *pelo* sistema *sobre a* sua vizinhança, como é de esperar para uma célula voltaica. (Seção 5.2)

Como indica a Equação 20.14, quanto mais carga uma célula voltaica movimenta por um circuito (nF) e quanto maior a fem que impulsiona os elétrons pelo circuito ($E_{cél}$), mais trabalho a célula pode realizar. No *Exercício resolvido 20.10*, calculamos $\Delta G^\circ = -170$ kJ/mol para a reação $4Ag(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 4Ag^+(aq) + 2H_2O(l)$. Assim, uma célula voltaica que utiliza essa reação pode executar um máximo de 170 kJ de trabalho ao consumir 4 mols de Ag, 1 mol de O_2 e 4 mols de H^+.

Se uma reação não é espontânea, ΔG é positivo e E negativo. Para forçar uma reação não espontânea a ocorrer em uma célula eletroquímica, precisamos aplicar um potencial externo, E_{ext}, que exceda $|E_{cél}|$. Por exemplo, se um processo não espontâneo tem $E = -0{,}9$ V, então o potencial externo E_{ext} deve ser maior do que 0,9 V para que o processo ocorra. Vamos examinar esses processos não espontâneos na Seção 20.9.

O trabalho elétrico pode ser expresso em unidades de energia de watts vezes o tempo. O *watt* (W) é uma unidade de potência elétrica (isto é, taxa de gasto de energia):

$$1\ W = 1\ J/s$$

Assim, um watt-segundo representa um joule. A unidade empregada por concessionárias de energia elétrica é o quilowatt-hora (kWh), equivalente a $3{,}6 \times 10^6$ J:

$$1\ kWh = (1.000\ W)(1\ h)\left(\frac{3.600\ s}{1\ h}\right)\left(\frac{1\ J/s}{1\ W}\right) = 3{,}6 \times 10^6\ J$$

Exercícios relacionados: *20.59, 20.60*

20.6 | POTENCIAIS DE CÉLULA SOB CONDIÇÕES NÃO PADRÃO

Vimos como calcular a fem de uma célula quando reagentes e produtos estão sob condições padrão. Entretanto, à medida que uma célula voltaica é descarregada, reagentes são consumidos e produtos gerados, de modo que as concentrações variam. A fem cai progressivamente até $E = 0$, ponto no qual dizemos que a célula está "morta". Nesta seção, examinaremos de que maneira a fem gerada sob condições não padrão pode ser calculada por uma equação primeiramente derivada por Walther Nernst (1864–1941), um químico alemão que estabeleceu muitas das fundamentações teóricas da eletroquímica.

EQUAÇÃO DE NERNST

O efeito da concentração sobre a fem de uma célula pode ser obtido a partir do efeito da concentração sobre a variação da energia livre. (Seção 19.7) Lembramos que a variação da energia livre, ΔG, está relacionada com a variação da energia livre padrão, $\Delta G°$:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad [20.15]$$

A grandeza Q é o quociente de reação, que apresenta a forma da expressão da constante de equilíbrio, exceto as concentrações, que são aquelas que existem na mistura reacional em um dado momento. (Seção 15.6)

A substituição de $\Delta G = -nFE$ (Equação 20.11) na Equação 20.15 fornece:

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

A resolução dessa equação para E fornece a **equação de Nernst**.

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad [20.16]$$

Essa equação costuma ser expressa em termos de logaritmo na base 10:

$$E = E° - \frac{2{,}303\,RT}{nF} \log Q \qquad [20.17]$$

Quando $T = 298$ K, a grandeza $2{,}303\,RT/F$ é igual a 0,0592 V, com unidades de volt; logo, a equação de Nernst é simplificada para:

$$E = E° - \frac{0{,}0592\text{ V}}{n} \log Q \quad (T = 298\text{ K}) \qquad [20.18]$$

Podemos usar essa equação para encontrar a fem produzida por uma célula sob condições não padrão ou para determinar a concentração de um reagente ou produto, medindo a fem da célula. Por exemplo, considere a seguinte reação:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Nesse caso, $n = 2$ (dois elétrons são transferidos do Zn para Cu^{2+}) e a fem padrão é +1,10 V. (Seção 20.4) Assim, a 298 K, a equação de Nernst fornece:

$$E = 1{,}10\text{ V} - \frac{0{,}0592\text{ V}}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad [20.19]$$

Lembrando que sólidos puros são excluídos da expressão para Q. (Seção 15.6) De acordo com a Equação 20.19, a fem aumenta à medida que $[Cu^{2+}]$ aumenta e $[Zn^{2+}]$ diminui. Por exemplo, quando $[Cu^{2+}]$ é 5,0 *M* e $[Zn^{2+}]$ é 0,050 *M*, temos:

$$E = 1{,}10\text{ V} - \frac{0{,}0592\text{ V}}{2} \log\left(\frac{0{,}050}{5{,}0}\right)$$
$$= 1{,}10\text{ V} - \frac{0{,}0592\text{ V}}{2}(-2{,}00) = 1{,}16\text{ V}$$

Portanto, o aumento da concentração do reagente (Cu^{2+}) e a diminuição da concentração do produto (Zn^{2+}) em relação às condições padrão aumentam a fem da célula em relação às condições padrão ($E° = +1{,}10$ V).

A equação de Nernst ajuda a entender por que a fem de uma célula voltaica diminui conforme as descargas das células. À medida que os reagentes são convertidos em produtos, o valor de Q aumenta e de E diminui, eventualmente atingindo $E = 0$. Visto que $\Delta G = -nFE$ (Equação 20.11), ocorre que $\Delta G = 0$ quando $E = 0$. Lembre-se de que um sistema está em equilíbrio quando $\Delta G = 0$. (Seção 19.7) Assim, quando $E = 0$, a reação da célula atingiu o equilíbrio, e não ocorre nenhuma reação global.

De modo geral, aumentar as concentrações dos reagentes ou diminuir as concentrações dos produtos aumenta a força propulsora da reação, resultando em uma fem maior. Por outro lado, reduzir a concentração dos reagentes ou aumentar a concentração de produtos diminui a fem do seu valor sob condições padrão.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.11

Potencial de célula sob condições não padrão

Calcule a fem a 298K gerada por uma célula voltaica em que a reação é

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

quando

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 2{,}0\,M, [H^+] = 1{,}0\,M, [I^-] = 1{,}0\,M \text{ e } [Cr^{3+}] = 1{,}0 \times 10^{-5}\,M$$

SOLUÇÃO

Analise Com base em uma equação química para uma célula voltaica e nas concentrações de reagentes e produtos sob as quais ela funciona, deve-se calcular a fem da célula sob essas condições não padrão.

Planeje Para calcular a fem de uma célula sob condições não padrão, usamos a equação de Nernst na forma da Equação 20.18.

Resolva Calculamos $E°$ para a célula a partir dos potenciais padrão de redução (Tabela 20.1 ou Apêndice E). A fem padrão para essa reação foi calculada no *Exercício resolvido 20.6*: $E° = 0{,}79$ V. Como esse exercício mostra, seis elétrons foram transferidos do agente redutor para o agente oxidante, logo $n = 6$. O quociente de reação, Q, é:

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[I^-]^6}$$

$$= \frac{(1{,}0 \times 10^{-5})^2}{(2{,}0)(1{,}0)^{14}(1{,}0)^6} = 5{,}0 \times 10^{-11}$$

Ao aplicar a Equação 20.18, temos:

$$E = 0{,}79\text{ V} - \left(\frac{0{,}0592\text{ V}}{6}\right)\log(5{,}0 \times 10^{-11})$$

$$= 0{,}79\text{ V} - \left(\frac{0{,}0592\text{ V}}{6}\right)(-10{,}30)$$

$$= 0{,}79\text{ V} + 0{,}10\text{ V} = 0{,}89\text{ V}$$

Confira Esse resultado é qualitativamente o que esperávamos: como a concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ (um reagente) é maior que 1 M e a concentração de Cr^{3+} (um produto) é menor que 1 M, a fem é maior que $E°$. Visto que Q é aproximadamente 10^{-10}, log Q fica em torno de ~10. Portanto, a correção de $E°$ é aproximadamente $0{,}06 \times 10/6$, ou seja 0,1, em concordância com o cálculo mais detalhado.

Para praticar: exercício 1

Considere uma célula voltaica cuja reação geral é $Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Pb(s) + Zn^{2+}(aq)$. Qual é a fem gerada por essa célula voltaica quando as concentrações de íon são $[Pb^{2+}] = 1{,}5 \times 10^{-3}\,M$ e $[Zn^{2+}] = 0{,}55\,M$? (a) 0,71 V, (b) 0,56 V, (c) 0,49 V, (d) 0,79 V, (e) 0,64 V.

Para praticar: exercício 2

Para a célula voltaica Zn–Cu, mostrada na Figura 20.5, a fem aumentaria, diminuiria ou não seria alterada caso a concentração de $Cu^{2+}(aq)$ fosse aumentada pela adição de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ao compartimento catódico?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.12

Cálculo de concentrações em uma célula voltaica

Se o potencial de uma célula de $Zn–H^+$ (semelhante à da Figura 20.9) é 0,45 V a 25 °C quando $[Zn^{2+}] = 1{,}0\,M$ e $P_{H_2} = 1{,}0$ atm, qual é o pH da solução catódica?

SOLUÇÃO

Analise Partindo da descrição de uma célula voltaica, sua fem, a concentração de Zn^{2+} e a pressão parcial de H_2 (ambos os produtos na reação da célula), deve-se calcular o pH da solução do cátodo, que podemos determinar a partir da concentração de H^+, um reagente.

Planeje Escrevemos a equação para a reação da célula e usamos os potenciais padrão de redução para calcular $E°$ da reação. Após determinar o valor de n a partir de nossa equação da reação, resolvemos a equação de Nernst, a Equação 20.18, para Q. Usamos a equação para a reação da célula com o intuito de escrever uma expressão para Q, que contém $[H^+]$ para determinar $[H^+]$. Por fim, usamos $[H^+]$ para calcular o pH.

Resolva A reação da célula é:

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

A fem padrão é:

$$E° = E°_{red}\text{ (redução)} - E°_{red}\text{ (oxidação)}$$

$$= 0\text{ V} - (-0{,}76\text{ V}) = +0{,}76\text{ V}$$

Uma vez que cada átomo de Zn perde dois elétrons, $n = 2$. Ao aplicar a Equação 20.18, temos:

$$0{,}45\text{ V} = 0{,}76\text{ V} - \frac{0{,}0592\text{ V}}{2}\log Q$$

$$Q = 10^{10{,}5} = 3 \times 10^{10}$$

Q tem a forma da constante de equilíbrio para a reação:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{(1{,}0)(1{,}0)}{[H^+]^2} = 3 \times 10^{10}$$

Resolvendo para $[H^+]$, temos:

$$[H^+]^2 = \frac{1{,}0}{3 \times 10^{10}} = 3 \times 10^{-11}$$

$$[H^+] = \sqrt{3 \times 10^{-11}} = 6 \times 10^{-6} M$$

Finalmente, usamos $[H^+]$ para calcular o pH da solução catódica:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(6 \times 10^{-6}) = 5{,}2$$

Comentário Uma célula voltaica cuja reação da célula envolve H^+ pode ser usada para medir $[H^+]$ ou o pH. Um medidor de pH é uma célula voltaica especialmente desenvolvida com um voltímetro calibrado para ler diretamente o pH. ∞ (Seção 16.4)

Para praticar: exercício 1

Considere uma célula voltaica, em que a semirreação do ânodo é $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ e a semirreação do cátodo é $Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$. Qual é a concentração de Sn^{2+}, se $[Zn^{2+}]$ é $2{,}5 \times 10^{-3}$ M e a fem da célula é 0,660 V? Use os potenciais de redução no Apêndice E escritos com três algarismos significativos. (a) $3{,}3 \times 10^{-2}$ M, (b) $1{,}9 \times 10^{-4}$ M, (c) $9{,}0 \times 10^{-3}$ M, (d) $6{,}9 \times 10^{-4}$ M, (e) $7{,}6 \times 10^{-3}$ M

Para praticar: exercício 2

Qual é o pH da solução na semicélula do cátodo, mostrada na Figura 20.9, quando $P_{H_2} = 1{,}0$ atm, $[Zn^{2+}]$ na semicélula do ânodo é 0,10 M e a fem da célula é 0,542 V?

CÉLULAS DE CONCENTRAÇÃO

Nas células voltaicas que examinamos até o momento, a espécie reativa no ânodo era diferente da do cátodo. Entretanto, a fem da célula depende da concentração, de modo que uma célula voltaica pode ser construída usando a *mesma* espécie em ambas as semicélulas, contanto que as concentrações sejam diferentes. Uma célula baseada unicamente na fem gerada em razão de uma diferença de concentração é chamada de **célula de concentração**.

Um exemplo de célula de concentração é mostrado na **Figura 20.14(a)**. Uma semicélula consiste em uma lâmina de níquel metálico imerso em uma solução de $1{,}00 \times 10^{-3}$ M de $Ni^{2+}(aq)$. A outra semicélula também tem um eletrodo de $Ni(s)$, mas está imersa em uma solução de 1,00 M de $Ni^{2+}(aq)$. As duas semicélulas estão conectadas por uma ponte salina e por um fio externo com um voltímetro. As reações das semicélulas são o inverso uma da outra.

Ânodo: $\quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^- \quad E^\circ_{red} = -0{,}28$ V

Cátodo: $\quad Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s) \quad E^\circ_{red} = -0{,}28$ V

Apesar de a fem *padrão* para essa célula ser igual a zero,

$$E^\circ_{cél} = E^\circ_{red}(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}(\text{ânodo}) = (-0{,}28 \text{ V}) - (-0{,}28 \text{ V}) = 0 \text{ V}$$

a célula funciona sob condições *não padrão* porque a concentração de $Ni^{2+}(aq)$ não é 1 M nas duas semicélulas. Na realidade, a célula funciona até que $[Ni^{2+}]_{ânodo} = [Ni^{2+}]_{cátodo}$. A oxidação de $Ni(s)$ ocorre na semicélula com a solução mais diluída, isso significa que é o ânodo

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Partindo do princípio de que as soluções são feitas de $Ni(NO_3)_2$, de que modo os íons migram à medida que a célula funciona?

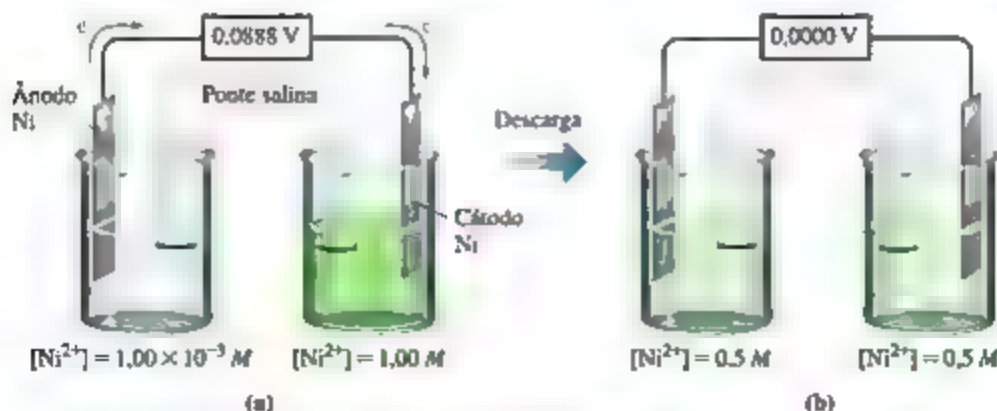
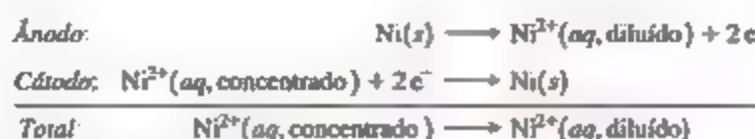



Figura 20.14 Célula de concentração com base na reação da célula Ni^{2+}–Ni. **(a)** As concentrações de $Ni^{2+}(aq)$ nas duas semicélulas são diferentes, e a célula gera uma corrente elétrica. **(b)** A célula funciona até que $[Ni^{2+}(aq)]$ seja igual nas duas semicélulas, ponto em que a célula atingiu o equilíbrio e a fem vai a zero.

da célula. A redução de $Ni^{2+}(aq)$ ocorre na semicélula com a solução mais concentrada, fazendo dele o cátodo. Portanto, a reação total da célula é:

$$\begin{array}{lrcl} \textit{Ânodo:} & Ni(s) & \longrightarrow & Ni^{2+}(aq, \text{diluído}) + 2e^- \\ \textit{Cátodo:} & Ni^{2+}(aq, \text{concentrado}) + 2e^- & \longrightarrow & Ni(s) \\ \hline \textit{Total:} & Ni^{2+}(aq, \text{concentrado}) & \longrightarrow & Ni^{2+}(aq, \text{diluído}) \end{array}$$

Podemos calcular a fem de uma célula de concentração com a equação de Nernst. Para essa célula em particular, vemos que $n = 2$. A expressão para o quociente de reação para a reação total é $Q = [Ni^{2+}]_{diluído}/[Ni^{2+}]_{concentrado}$. Assim, a fem a 298 K é:

$$\begin{aligned} E &= E° - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log Q \\ &= 0 - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{[Ni^{2+}]_{diluído}}{[Ni^{2+}]_{concentrado}} \\ &= -\frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{1{,}00 \times 10^{-3}\ M}{1{,}00\ M} \\ &= +0{,}0888\ \text{V} \end{aligned}$$

Essa célula de concentração gera uma fem de aproximadamente 0,09 V, mesmo com $E° = 0$. A diferença na concentração fornece a força propulsora para a célula. Quando as concentrações nas duas semicélulas se igualam, o valor de $Q = 1$ e $E = 0$.

A ideia de gerar um potencial pela diferença na concentração é a base da operação dos medidores de pH. Também é um aspecto crucial na biologia. Por exemplo, células nervosas no cérebro geram um potencial por meio da membrana celular a partir de diferentes concentrações de íons nos dois lados da membrana. Com base em um princípio semelhante, as enguias elétricas usam células chamadas eletrócitos para gerar impulsos elétricos curtos, porém intensos, para atordoar presas e dissuadir predadores (**Figura 20.15**). A regulação dos batimentos cardíacos em mamíferos, como discutido no Quadro *A Química e a vida* a seguir, é outro exemplo da importância da eletroquímica para os organismos vivos.

Figura 20.15 Enguia elétrica. Diferenças nas concentrações de íons, sobretudo Na^+ e K^+, em células especiais chamadas eletrócitos, produzem uma fem da ordem de 0,1 V. Ao conectar milhares dessas células em série, esses peixes da América do Sul são capazes de gerar pulsos elétricos curtos que chegam a 500 V.

BATIMENTOS DO CORAÇÃO E ELETROCARDIOGRAMA

O coração humano é uma maravilha em termos de eficiência e segurança. Em um dia normal, o coração de um adulto bombeia mais de 7 mil litros de sangue pelo sistema circulatório, geralmente, sem nenhuma necessidade de manutenção além de uma dieta e um estilo de vida sensatos. Costumamos pensar no coração como um dispositivo mecânico, ou seja, um músculo que faz circular o sangue via contrações regularmente espaçadas. Entretanto, há mais de dois séculos, dois pioneiros em eletricidade, Luigi Galvani (1729–1787) e Alessandro Volta (1745–1827), descobriram que as contrações do coração são controladas por fenômenos elétricos, da mesma forma que os impulsos nervosos. Os pulsos de eletricidade que fazem com que o coração bata resultam de uma combinação notável da eletroquímica e das propriedades das membranas semipermeáveis. ∞ (Seção 13.5)

As paredes da célula são membranas com permeabilidades variáveis em relação a uma série de íons fisiologicamente importantes (em especial Na^+, K^+ e Ca^{2+}). As concentrações desses íons diferem de acordo com os fluidos dentro das células (*fluido intracelular*, ou FIC) e fora das células (*fluido extracelular*, ou FEC). Por exemplo, nas células dos músculos cardíacos, as concentrações de K^+ no FIC e no FEC costumam ser 135 mM

e 4 mM, respectivamente. Entretanto, para Na^+, a diferença de concentração entre FIC e FEC é o contrário daquela para K^+; normalmente, $[Na^+]_{FIC}$ = 10 mM e $[Na^+]_{FEC}$ = 145 mM.

Inicialmente, a membrana da célula é permeável aos íons K^+, porém muito menos aos Na^+ e Ca^{2+}. A diferença na concentração de íons K^+ entre o FIC e o FEC gera uma célula de concentração. Muito embora os mesmos íons estejam presentes em ambos os lados da membrana, existe uma diferença de potencial entre os fluidos que pode ser calculada pela equação de Nernst, com $E° = 0$. Sob temperatura fisiológica (37 °C), o potencial em milivolts para mover K^+ de FEC para FIC é:

$$E = E° - \frac{2{,}30\,RT}{nF} \log \frac{[K^+]_{FIC}}{[K^+]_{FEC}}$$

$$= 0 - (61{,}5 \text{ mV}) \log\left(\frac{135 \text{ m}M}{4 \text{ m}M}\right) = -94 \text{ mV}$$

Resumindo, o interior da célula e o FEC juntos funcionam como uma célula voltaica. O sinal negativo do potencial indica que é necessário trabalho para mover K^+ para dentro do FIC.

As variações nas concentrações relativas dos íons no FEC e no FIC levam a variações na fem da célula voltaica. As células do coração, que controlam sua taxa de contração, são chamadas de *células marca-passo*. As membranas celulares regulam as concentrações de íons no FIC, permitindo variar de modo sistemático. As variações de concentração fazem com que a fem mude de uma forma cíclica, como mostrado na **Figura 20.16**. O ciclo da fem determina a velocidade em que o coração bate. Se as células marca-passo não funcionam direito por causa de uma doença ou ferimento, um aparelho artificial pode ser implantado cirurgicamente. O marca-passo artificial é uma pequena bateria que gera os pulsos elétricos necessários para disparar as contrações do coração.

No final do século XIX, cientistas descobriram que os impulsos elétricos que provocam a contração muscular do coração são fortes o suficiente para serem detectados na superfície do corpo. Essa observação formou a base da *eletrocardiografia*, um monitoramento não invasivo do coração por meio de uma rede complexa de eletrodos na pele para medir a variação de tensão durante as batidas do coração. A **Figura 20.17** mostra um eletrocardiograma comum. É bastante impressionante que, apesar de a principal função do coração ser o bombeamento *mecânico* do sangue, ela é muito mais facilmente monitorada ao utilizar os impulsos *elétricos* gerados por minúsculas células voltaicas.

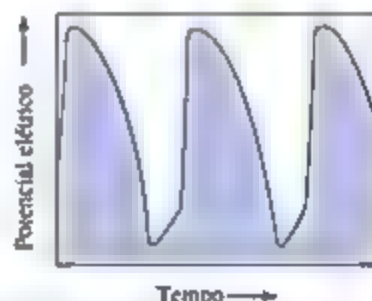



Figura 20.16 Variações no potencial elétrico de um coração humano. Variação do potencial elétrico causado por alterações das concentrações de íons nas células marca-passo do coração.

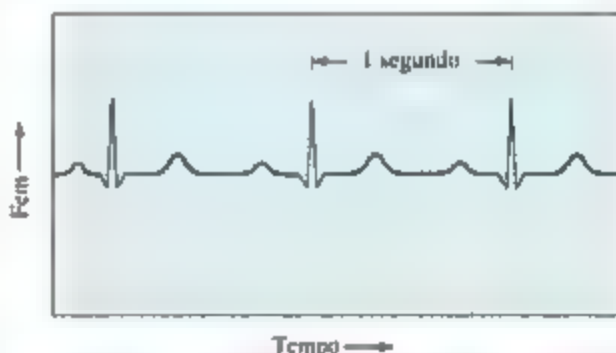



Figura 20.17 Eletrocardiograma comum. A impressão registra os eventos elétricos monitorados por eletrodos presos à superfície do corpo.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.13

Determinação do pH por meio de uma célula de concentração

Uma célula voltaica é construída com dois eletrodos de hidrogênio. O eletrodo 1 tem P_{H_2} = 1,00 atm e uma concentração desconhecida de $H^+(aq)$. O eletrodo 2 é um eletrodo padrão de hidrogênio (P_{H_2} = 1,00 atm, $[H^+]$ = 1,00 M). A 298 K, o potencial de célula medido é 0,211 V, e observa-se que a corrente elétrica flui do eletrodo 1 pelo circuito externo para o eletrodo 2. Calcule $[H^+]$ para a solução no eletrodo 1. Qual é o seu pH?

SOLUÇÃO

Analise Partindo do potencial de uma célula de concentração, do sentido em que a corrente flui e das concentrações de todos os reagentes e produtos, devemos calcular a concentração de H^+ na semicélula 1.

Planeje Podemos usar a equação de Nernst para determinar Q, que será utilizado para calcular a concentração desconhecida. Por ser uma célula de concentração, $E°_{cél}$ = 0 V.

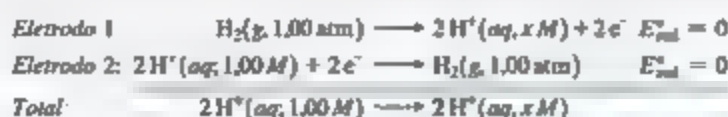
Resolva Ao aplicar a equação de Nernst, temos:

$$0{,}211 \text{ V} = 0 - \frac{0{,}0592 \text{ V}}{2} \log Q$$

$$\log Q = -(0{,}211 \text{ V})\left(\frac{2}{0{,}0592 \text{ V}}\right) = -7{,}13$$

$$Q = 10^{-7{,}13} = 7{,}4 \times 10^{-8}$$

Visto que a corrente flui do eletrodo 1 para o eletrodo 2, o eletrodo 1 é o ânodo da célula enquanto o eletrodo 2, o cátodo. Portanto, as reações dos eletrodos são como seguem, com a concentração de $H^+(aq)$ no eletrodo 1 representada pela incógnita x:

$$\begin{array}{llll} \textit{Eletrodo 1:} & H_2(g, 1{,}00\ \text{atm}) \longrightarrow 2\,H^+(aq, x\,M) + 2e^- & E^\circ_{red} = 0 \\ \textit{Eletrodo 2:} & 2\,H^+(aq, 1{,}00\,M) + 2e^- \longrightarrow H_2(g, 1{,}00\ \text{atm}) & E^\circ_{red} = 0 \\ \hline \textit{Total:} & 2\,H^+(aq, 1{,}00\,M) \longrightarrow 2\,H^+(aq, x\,M) & \end{array}$$

Logo,

$$Q = \frac{[H^+(aq, x\,M)]^2}{[H^+(aq, 1{,}00\,M)]^2} = \frac{x^2}{(1{,}00)^2} = x^2 = 7{,}4 \times 10^{-8}$$

$$x = [H^+] = \sqrt{7{,}4 \times 10^{-8}} = 2{,}7 \times 10^{-4}$$

No eletrodo 1, portanto, o pH da solução é:

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2{,}7 \times 10^{-4}) = 3{,}57$$

Comentário A concentração de H^+ no eletrodo 1 é *inferior* à concentração no eletrodo 2, motivo pelo qual o eletrodo 1 é o ânodo da célula: a oxidação de H_2 a $H^+(aq)$ aumenta $[H^+]$ no eletrodo 1.

Para praticar: exercício 1

Uma célula de concentração é construída a partir de dois eletrodos de hidrogênio, ambos com $P_{H_2} = 1{,}00$. Um eletrodo é imerso em H_2O puro e o outro em 6,0 *M* de ácido clorídrico. Qual é a fem gerada pela célula e qual é a identidade do eletrodo imerso em ácido clorídrico? (a) −0,23 V, cátodo, (b) 0,46 V, ânodo, (c) 0,023 V, ânodo, (d) 0,23 V, cátodo, (e) 0,23 V, ânodo.

Para praticar: exercício 2

Uma célula de concentração é construída com duas semicélulas de $Zn(s) - Zn^{2+}(aq)$. Em uma semicélula, $[Zn^{2+}] = 1{,}35\,M$; na outra, $[Zn^{2+}] = 3{,}75 \times 10^{-4}\,M$. (a) Qual semicélula é o ânodo da célula? (b) Qual é a fem da célula?

20.7 | BATERIAS E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A **bateria** é uma fonte de energia eletroquímica portátil e fechada, que consiste em uma ou mais células voltaicas. Por exemplo, as pilhas comuns de 1,5 V, usadas para acender lanternas e outros dispositivos eletrônicos de uso doméstico, são células voltaicas únicas. Tensões maiores podem ser atingidas com células voltaicas múltiplas em uma única bateria, como no caso de baterias automotivas de 12 V. Quando pilhas em série são conectadas (com o cátodo de uma ligada ao ânodo de outra), a tensão produzida é a soma das fem de cada pilha. Maiores fem também podem ser atingidas com baterias múltiplas ligadas em série (**Figura 20.18**). Os eletrodos das baterias são marcados seguindo a convenção da Figura 20.6 — o cátodo é indicado com um sinal positivo, e o ânodo, com um sinal negativo.

Embora qualquer reação redox espontânea possa servir como base para uma célula voltaica, fabricar uma bateria comercial com características de desempenho específicas pode requerer considerável engenhosidade. As substâncias oxidadas no ânodo e reduzidas no cátodo determinam a tensão, e a vida útil de uma bateria depende das quantidades dessas substâncias incorporadas nela. Geralmente, as semicélulas do ânodo e do cátodo são separadas por uma barreira semelhante à barreira porosa da Figura 20.6.

Diferentes aplicações exigem baterias com diferentes propriedades. Por exemplo, a bateria necessária para dar partida em um carro deve ser capaz de fornecer uma corrente elétrica grande por um curto período. Já a bateria que faz funcionar os marca-passos deve ser muito pequena e capaz de fornecer uma corrente reduzida, porém constante por um longo período. Algumas baterias são **células primárias**; isso significa que não podem ser recarregadas e devem ser descartadas ou recicladas depois que sua tensão cai a zero. Uma **célula secundária** pode ser recarregada a partir de uma fonte de energia externa após a sua tensão cair.

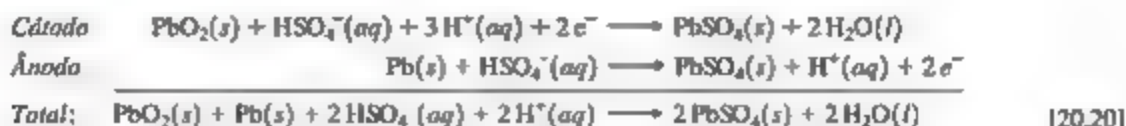
À medida que estudamos algumas baterias comuns, observe como os princípios abordados até aqui ajudam a entender essas importantes fontes portáteis de energia elétrica.

Figura 20.18 **Combinação de pilhas.** Quando pilhas são ligadas em série, como na maioria das lanternas, a tensão total é a soma das tensões individuais.

BATERIA CHUMBO–ÁCIDO

Uma bateria automotiva chumbo–ácido de 12 V consiste em seis células voltaicas em série, cada uma produzindo 2 V. O cátodo de cada uma delas é composto por dióxido de chumbo (PbO_2) empacotado em uma grade metálica (**Figura 20.19**). O ânodo de cada célula é composto de chumbo. Ambos os eletrodos são imersos em ácido sulfúrico.

As reações do eletrodo que ocorrem durante a descarga são:

$$\begin{array}{ll} \textit{Cátodo} & PbO_2(s) + HSO_4^-(aq) + 3\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \\ \textit{Ânodo} & Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Total:} & PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \end{array} \quad [20.20]$$

O potencial padrão da célula pode ser obtido a partir dos potenciais padrão de redução no Apêndice E:

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ânodo}) \\ &= (+1{,}685\ V) - (-0{,}356\ V) = +2{,}041\ V \end{aligned}$$

Os reagentes Pb e PbO_2 servem como eletrodos. Como os reagentes são sólidos, não é necessário separar a célula em semicélulas de ânodo e cátodo; Pb e PbO_2 não podem entrar em contato direto, a menos que um eletrodo toque outro. Para evitar que se toquem, espaçadores de madeira ou fibra de vidro são colocados entre eles (Figura 20.19). O uso de uma reação cujos reagentes e produtos são sólidos traz outro benefício. Em virtude de os sólidos serem excluídos do quociente de reação Q, as quantidades relativas de $Pb(s)$, $PbO_2(s)$ e $PbSO_4(s)$ não têm efeito sobre a tensão do acumulador de chumbo, ajudando a bateria a manter tensão relativamente constante durante a descarga. A tensão varia um pouco com o uso, porque a concentração de H_2SO_4 varia conforme ocorre a descarga. Como indica a Equação 20.20, H_2SO_4 é consumido durante a descarga.

Uma vantagem da bateria chumbo–ácido é ela ser recarregável. Durante a recarga, uma fonte externa de energia é usada para reverter o sentido da reação, regenerando $Pb(s)$ e $PbO_2(s)$.

$$\begin{aligned} &2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \\ &\longrightarrow PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) \end{aligned}$$

Em um automóvel, a energia necessária para recarregar a bateria é fornecida por um alternador. A recarga é possível porque $PbSO_4$, formado durante a descarga, adere aos eletrodos. À medida que a fonte externa força os elétrons de um eletrodo para outro, $PbSO_4$ é convertido em Pb em um eletrodo, e PbO_2 no outro.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o estado de oxidação do chumbo no cátodo desta bateria?

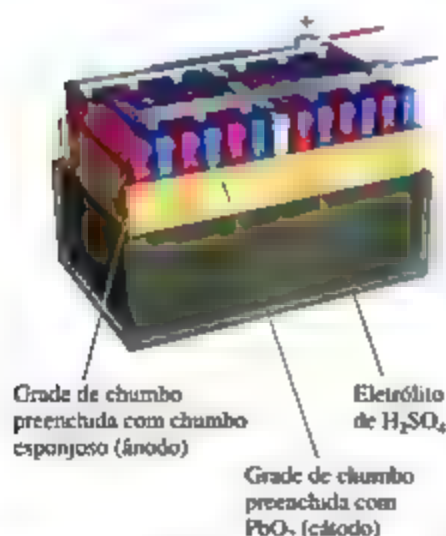



Figura 20.19 Bateria automotiva chumbo–ácido de 12 V. Cada par ânodo/cátodo neste corte esquemático produz uma tensão aproximada de 2 V. Seis pares de eletrodos são ligados em série, produzindo 12 V.

BATERIA ALCALINA

A célula primária (não recarregável) mais comum é a pilha alcalina (**Figura 20.20**). Seu ânodo consiste em zinco metálico em pó, imobilizado em um gel em contato com uma solução concentrada de KOH (por isso o nome pilha *alcalina*). O cátodo é uma mistura de $MnO_2(s)$ e grafite, separado do ânodo por um tecido poroso. A pilha é lacrada em uma lata de aço, para reduzir o risco de vazamento de KOH concentrado.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual substância é oxidada enquanto a bateria se descarrega?

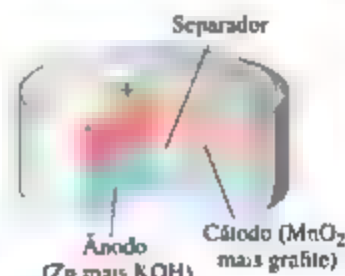



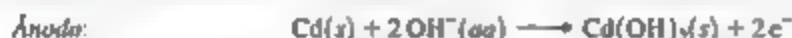
Figura 20.20 Corte vertical de uma pilha alcalina em miniatura.

As reações são complexas, mas podem ser representadas aproximadamente como segue:

$$\textit{Cátodo:}\quad 2\,MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,MnO(OH)(s) + 2\,OH^-(aq)$$
$$\textit{Ânodo:}\quad Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$$

BATERIAS DE NÍQUEL–CÁDMIO E NÍQUEL–HIDRETO METÁLICO

Na última década, o intenso crescimento dos dispositivos eletrônicos portáteis que consomem alto nível de energia aumentou a demanda por baterias leves e rapidamente recarregáveis. Uma das baterias recarregáveis mais comuns é a de níquel–cádmio (nicad). Durante a descarga, o cádmio metálico é oxidado no ânodo da bateria, enquanto o oxi-hidróxido de níquel [NiO(OH)(s)] é reduzido no cátodo.

$$\textit{Cátodo:}\quad 2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq)$$
$$\textit{Ânodo:}\quad Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$$

Como ocorre na bateria chumbo–ácido, os produtos sólidos da reação aderem aos eletrodos, permitindo que as reações do eletrodo sejam revertidas durante a carga. Uma única célula voltaica de nicad tem uma tensão de 1,30 V. Um pacote de bateria de nicad geralmente contém três ou mais células em série, para produzir as tensões maiores necessárias à grande parte dos dispositivos eletrônicos.

Embora as baterias de níquel–cádmio apresentem uma série de características atrativas, o uso do cádmio como o ânodo traz consideráveis limitações. A toxicidade dessa substância acarretou um declínio em sua popularidade, após atingir um pico de produção anual de aproximadamente 1,5 bilhão de baterias no início da década de 2000. O cádmio também tem uma densidade relativamente alta, o que aumenta o peso da bateria, um aspecto indesejável no caso de dispositivos portáteis e veículos elétricos. Esses problemas estimularam o desenvolvimento de baterias de níquel–hidreto metálico (NiMH). A reação no cátodo dessas baterias é igual das de níquel–cádmio, mas a reação do ânodo é muito diferente. O ânodo consiste em uma liga metálica, geralmente estequiometria de AM_5, em que A é lantânio (La) ou uma mistura de metais que derivam da série de lantanídeos, e M é, em grande parte, níquel ligado com quantidades menores de outros metais de transição. Durante a carga, a água é reduzida no ânodo para formar íons hidróxido e átomos de hidrogênio, absorvidos na liga de AM_5. Quando a bateria está em funcionamento (ou seja, descarregando), os átomos de hidrogênio são oxidados e os íons H^+ resultantes reagem com íons OH^- para formar H_2O.

BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Atualmente, a maioria dos aparelhos eletrônicos portáteis, incluindo telefones celulares e *notebooks*, é alimentada por baterias recarregáveis de íon lítio (íon-Li). Como o lítio é um elemento muito leve, as baterias íon-Li atingem maior *densidade específica de energia* — quantidade de energia armazenada por unidade de massa — que as de níquel. Considerando que Li^+ tem um potencial padrão de redução muito grande e negativo (Tabela 20.1), as baterias íon-Li produzem maior tensão por célula que outras baterias e uma tensão máxima de 3,7 V por célula, cerca de três vezes maior do que a de 1,3 V por célula gerada pelas de níquel–cádmio e níquel–hidreto metálico. Como resultado, uma bateria íon-Li pode fornecer mais energia do que outras de tamanho comparável, levando a maior *densidade volumétrica de energia* — a quantidade de energia armazenada por unidade de volume.

A tecnologia das baterias de íon-Li é baseada na habilidade dos íons Li^+ de serem inseridos em certos sólidos estendidos em camadas e removidos deles. Na maioria das pilhas comerciais, o ânodo é de grafite, que contém camadas de sp^2 ligadas a átomos de carbono (Figura 12.29(b)). O cátodo é feito de um óxido de metal de transição que também tem uma estrutura em camadas, normalmente óxido de cobalto e lítio ($LiCoO_2$). Os dois eletrodos são separados por um eletrólito, que funciona como uma ponte salina ao permitir que os íons Li^+ atravessem. Quando a pilha está sendo carregada, os íons cobalto são oxidados e os Li^+ migram do $LiCoO_2$ para o grafite. Durante a descarga, quando a bateria está produzindo eletricidade para uso, os íons Li^+ migram espontaneamente do ânodo de grafite para o cátodo, passando pelo eletrólito e possibilitando o fluxo dos elétrons pelo circuito externo (**Figura 20.21**).

CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE HIDROGÊNIO

A energia térmica liberada pela queima de combustíveis pode ser convertida em energia elétrica. Por exemplo, a energia térmica pode converter água em vapor, acionando uma turbina que, por sua vez, liga um gerador elétrico. Geralmente, um máximo de apenas 40% da energia proveniente da combustão é convertido em eletricidade; o restante é perdido na forma de calor. A produção direta de eletricidade a partir de combustíveis por uma célula voltaica poderia, em princípio, produzir uma maior taxa de conversão de energia química em energia elétrica. As células voltaicas que realizam essa conversão usando combustíveis convencionais, como H_2 e CH_4, são chamadas de **células a combustível**. As células a combustível *não* são baterias porque não são

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quando uma bateria de íon-Li é descarregada por completo, o cátodo tem uma fórmula empírica de $LiCoO_2$. Qual é o número de oxidação do cobalto nesse estado? O número de oxidação do cobalto aumenta ou diminui enquanto a bateria é carregada?

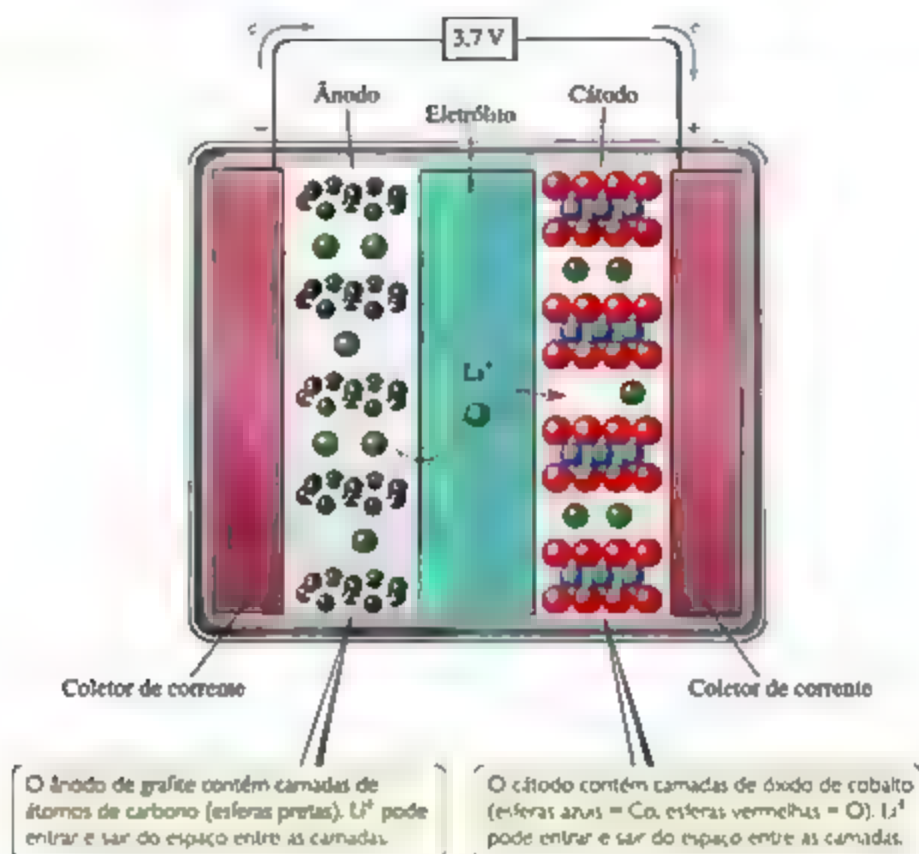



Figura 20.21 Diagrama de uma bateria de íon-Li. Quando a bateria está descarregando, ou seja, em funcionamento, íons Li^+ saem do ânodo e migram por meio do eletrólito onde entram nos espaços entre as camadas de óxido de cobalto, reduzindo os íons cobalto. Para recarregar a bateria, utiliza-se energia elétrica para conduzir Li^+ de volta para o ânodo, oxidando os íons cobalto no cátodo.

QUÍMICA APLICADA — BATERIAS PARA VEÍCULOS HÍBRIDOS E ELÉTRICOS

Nas últimas duas décadas, houve um enorme impulso no desenvolvimento de veículos elétricos, movido pelo desejo de reduzir o uso de combustíveis fósseis e suas emissões. Atualmente, encontram-se à venda veículos totalmente elétricos e híbridos. Os modelos híbridos podem ser alimentados por eletricidade proveniente de baterias ou por um motor de combustão convencional, enquanto os totalmente elétricos são movidos exclusivamente por baterias (**Figura 20.22**). Veículos elétricos híbridos podem ser divididos em híbridos *plug-in*, em que a bateria é carregada quando conectada a uma tomada convencional, ou híbridos regulares que usam frenagem regenerativa e energia do motor de combustão para carregar as baterias.

Entre os muitos avanços tecnológicos necessários para fabricar veículos elétricos práticos, nenhum é mais importante do que os focados nas baterias. Para veículos elétricos, as baterias devem ter alta densidade específica de energia com o objetivo de reduzir o peso do veículo, bem como alta densidade volumétrica de energia, para minimizar o espaço necessário para o conjunto da bateria. A **Figura 20.23** mostra um gráfico de densidades de energia de vários tipos de bateria recarregável. As baterias de chumbo–ácido, utilizadas em automóveis movidos a gasolina, são confiáveis e de baixo custo, mas suas densidades de energia são demasiado baixas para uso prático em um veículo elétrico. Baterias de níquel–hidreto metálico oferecem cerca de três vezes mais densidade de energia e, até recentemente, eram as preferidas para veículos híbridos comerciais, como o Toyota Prius. Veículos totalmente elétricos e híbridos *plug-in* usam baterias íon-Li porque são as que oferecem a maior densidade de energia de todos os modelos comercialmente disponíveis. À medida que a tecnologia baseada em íons de lítio avança, baterias desse

tipo começam a tomar o lugar das de níquel-hidreto metálico usadas em carros elétricos híbridos. A preocupação com a segurança é um fator que adiou a implementação de baterias de íons de lítio em automóveis comerciais. Em casos raros, superaquecimento e/ou sobrecarga pode causar combustão (os casos de maior destaque ocorreram em aviões Boeing 787 Dreamliner, Seção 7.3). A maioria dos veículos elétricos passou a usar baterias íon-Li, em que o cátodo de $LiCoO_2$ foi substituído por outro de espinélio de lítio e manganês ($LiMn_2O_4$). Baterias de cátodos $LiMn_2O_4$ têm várias vantagens: não são propensas a ocorrências de fuga térmica que podem levar à combustão, tendem a ter tempos de vida mais longos e o manganês é menos oneroso e mais ecologicamente correto que o cobalto. No entanto, apresentam uma importante lacuna: a capacidade das baterias de $LiMn_2O_4$ é apenas cerca de dois terços da de baterias com cátodos de $LiCoO_2$. Cientistas e engenheiros estão engajados na procura de novos materiais que levem a novas melhorias em densidade de energia, custo, tempo de vida e segurança das baterias.

Exercícios relacionados: 20.10, 20.79, 20.80

Figura 20.22 Automóvel elétrico. O Tesla Roadster é um veículo elétrico totalmente alimentado por baterias de íons de lítio, que pode rodar mais de 320 quilômetros por carga.

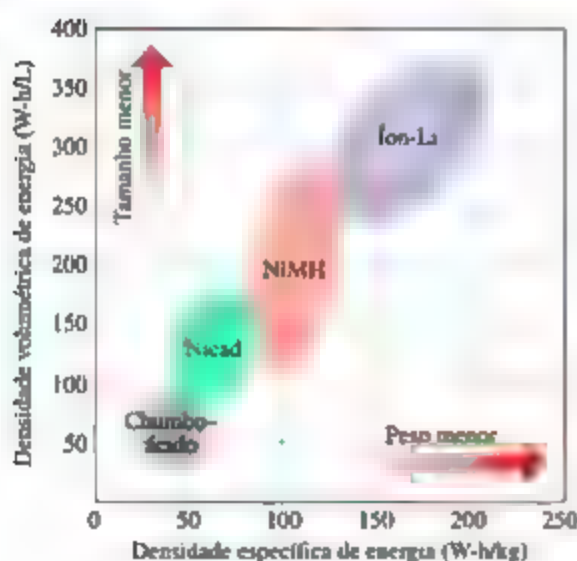
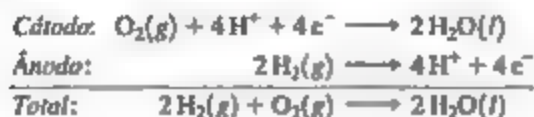



Figura 20.23 Densidades de energia de vários tipos de bateria. Quanto [illegible] energia, menor será a quantidade de espaço necessário para as baterias. Quanto mais elevada for a densidade específica de energia, menor será a massa das baterias. Um Watt-hora (W-h) é equivalente a $3,6 \times 10^3$ joules.

sistemas fechados — o combustível deve ser fornecido continuamente para gerar eletricidade.

Os sistemas de células a combustível mais comuns envolvem a reação do $H_2(g)$ e $O_2(g)$ para formar $H_2O(l)$. Essas células podem gerar eletricidade com o dobro de eficiência em relação ao melhor motor de combustão interna. Sob condições ácidas, as reações são:

$$\begin{array}{ll} \textit{Cátodo:} & O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \\ \textit{Ânodo:} & 2\,H_2(g) \longrightarrow 4\,H^+ + 4\,e^- \\ \hline \textit{Total:} & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array}$$

Essas células empregam gás hidrogênio como combustível e gás oxigênio proveniente do ar como oxidante, gerando cerca de 1 V.

Com frequência, as células a combustível são classificadas conforme o combustível ou o eletrólito usado. Na célula a combustível de hidrogênio PEM (a sigla PEM significa membrana de condução protônica ou membrana de eletrólito polimérico), o ânodo e o cátodo são separados por uma membrana que permite a passagem dos prótons, mas não dos elétrons (**Figura 20.24**). A membrana, portanto, atua como a ponte salina. Normalmente, os eletrodos são feitos de grafite.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual semirreação ocorre no cátodo?

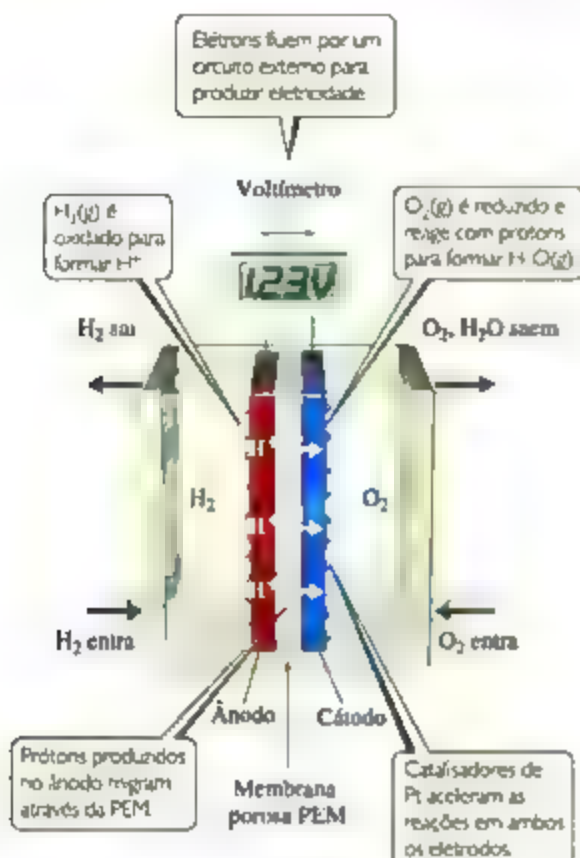



Figura 20.24 Célula a combustível de hidrogênio do tipo PEM. A membrana de condução protônica (PEM) permite que os íons H^+ gerados pela oxidação do H_2 no ânodo migrem para o cátodo, onde se forma H_2O.

A célula de hidrogênio PEM funciona a cerca de 80 °C. A essa temperatura, as reações eletroquímicas costumam ocorrer muito lentamente e, assim, pequenas ilhas de platina (nanopartículas) são depositadas em cada eletrodo para catalisar as reações. O alto custo e a relativa escassez de platina são fatores que limitam o uso mais amplo de células a combustível de hidrogênio PEM.

Para abastecer um veículo, várias células devem ser montadas em uma *pilha* de células a combustível. A quantidade de energia gerada por uma pilha vai depender do número e do tamanho das células a combustível na pilha e da área superficial da PEM.

Atualmente, muitas pesquisas com células a combustível são voltadas para a melhoria de eletrólitos e catalisadores, e ao desenvolvimento de células que utilizam combustíveis como hidrocarbonetos e álcoois, mais fáceis de manipular e distribuir do que o gás hidrogênio.

20.8 | CORROSÃO

Nesta seção, vamos examinar as reações redox indesejáveis que levam à **corrosão** de metais. As reações de corrosão são reações redox espontâneas, nas quais um metal é atacado por alguma substância em seu ambiente e convertido em um composto não desejado.

Para quase todos os metais, a oxidação é um processo termodinamicamente favorável na presença do ar à temperatura ambiente. Quando a oxidação de um objeto metálico não é inibida, ela pode destruí-lo. Entretanto, a oxidação também pode formar uma camada de óxido protetora e isolante, capaz de prevenir uma reação adicional do metal da camada inferior. Por exemplo, com base no potencial padrão de redução para Al^{3+}, seria de esperar que o alumínio metálico fosse facilmente oxidado. No entanto, as muitas latas de alumínio que poluem o meio ambiente são amplas evidências de que esse material sofre uma corrosão química muito lenta. A excepcional estabilidade desse metal ativo ao ar deve-se à formação de um fino revestimento protetor de óxido — um hidrato de Al_2O_3 — sobre a superfície do metal. O revestimento de óxido é impermeável ao O_2 ou à H_2O e, portanto, protege o metal da camada inferior de mais corrosão.

O magnésio metálico é protegido de modo semelhante. Algumas ligas metálicas, a exemplo do aço inoxidável, também formam revestimentos de óxido protetores impenetráveis.

CORROSÃO DO FERRO (FERRUGEM)

A ferrugem é um processo de corrosão conhecido, que implica um impacto econômico significativo. Estima-se que até 20% do ferro produzido anualmente nos Estados Unidos seja usado para substituir objetos de ferro descartados por conta de danos com a ferrugem.

A ferrugem requer tanto oxigênio quanto água, e o processo pode ser acelerado por outros fatores, como pH, presença de sais, contato com metais mais difíceis de se oxidar que o ferro e desgaste do ferro. O processo de corrosão envolve oxidação e redução, e o metal conduz eletricidade. Portanto, os elétrons podem se mover pelo metal de uma região onde ocorre oxidação para outra em que ocorre redução, como nas células voltaicas. Como o potencial padrão de redução para a redução de $Fe^{2+}(aq)$ é menos positivo e que aquele para a redução de O_2, $Fe(s)$ pode ser oxidado por $O_2(g)$.

Cátodo: $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $\qquad E^\circ_{red} = 1{,}23\ V$

Ânodo: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$ $\qquad E^\circ_{red} = -0{,}44\ V$

Uma parte do ferro, comumente associada à uma cavidade ou área sujeita a pressão, pode servir como um ânodo onde ocorre a oxidação de Fe a Fe^{2+} (**Figura 20.25**). Os elétrons produzidos na oxidação migram pelo metal, partindo dessa região anódica para outra parte da superfície que serve como cátodo, onde O_2 é reduzido. A redução de O_2 requer H^+, de modo que a diminuição da concentração de H^+ (aumentando o pH) torna a redução de O_2 menos favorável. O ferro em contato com uma solução na qual o pH é maior que 9,0 não sofre corrosão.

O Fe^{2+} formado no ânodo acaba sendo posteriormente oxidado a Fe^{3+}, que forma o óxido de ferro(III) hidratado, conhecido como ferrugem:[4]

$$4\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H_2O(l) + 2x\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O(s) + 8\,H^+(aq)$$

Uma vez que o cátodo costuma ser a área com maior suprimento de O_2, a ferrugem costuma se depositar ali. Se examinarmos uma pá exposta ao ar livre e úmido com sujeira molhada aderida à lâmina, será possível notar que há corrosão sob a sujeira, mas que a ferrugem apareceu em outra parte, com mais disponibilidade de O_2. O aumento da corrosão provocado pela presença de sais costuma ser evidente nos automóveis em áreas onde se joga muito sal nas ruas durante o inverno. Tal qual uma ponte salina em uma célula voltaica, os íons do sal fornecem o eletrólito necessário para completar o circuito elétrico.

EVITANDO A CORROSÃO DO FERRO

É comum que objetos de ferro sejam revestidos com tinta ou outro metal, como estanho ou zinco, para proteger sua superfície contra a corrosão. Cobrir a superfície com tinta ou estanho é um modo simples de evitar que oxigênio e água atinjam a superfície do ferro. Se o revestimento for removido e o ferro for exposto ao oxigênio e à água, a corrosão terá início à medida que o ferro é oxidado.

Com o *ferro galvanizado*, ou seja, aquele revestido com uma fina camada de zinco, o ferro é protegido da corrosão mesmo depois que o revestimento da superfície for rompido. Os potenciais padrão de redução são:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \quad E^\circ_{red} = -0{,}44\ V$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \quad E^\circ_{red} = -0{,}76\ V$$

Visto que o valor de E°_{red} para a redução de Fe^{2+} é menos negativo (mais positivo) que aquele para a redução de Zn^{2+}, $Zn(s)$ é mais facilmente oxidado que o $Fe(s)$. Dessa forma, mesmo que o revestimento de zinco seja removido e o ferro galvanizado seja exposto ao oxigênio e à água, como na **Figura 20.26**, o zinco serve como ânodo e é corroído (oxidado) em vez do ferro. O ferro funciona como cátodo no qual O_2 é reduzido.

Proteger um metal contra corrosão tornando-o um cátodo em uma célula eletroquímica é conhecido como **proteção catódica**. O metal que é oxidado à medida que protege o cátodo é denominado *ânodo de sacrifício*.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o agente oxidante nesta reação de corrosão?

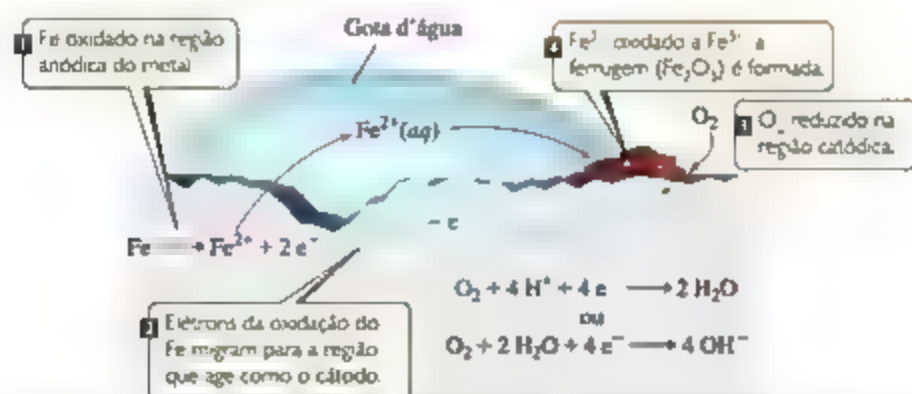



Figura 20.25 Corrosão de ferro em contato com água. Uma região do ferro age como o cátodo enquanto outra região age como o ânodo.

[4] Frequentemente, compostos metálicos obtidos a partir de solução aquosa têm água associada a eles. Por exemplo, o sulfato de cobre(II) é cristalizado com 5 mols de água por mol de $CuSO_4$. Representamos essa fórmula como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tais compostos são chamados hidratos (Seção 13.1). A ferrugem é um hidrato de óxido de ferro(III) com uma quantidade variável de água de hidratação. Representamos esse conteúdo variável de água escrevendo a fórmula como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

Tubulações subterrâneas e tanques de armazenagem feitos de ferro geralmente são protegidos contra a corrosão, tornando o ferro o cátodo de uma célula voltaica. Por exemplo, pedaços de um metal que seja mais facilmente oxidado que o ferro, como o magnésio ($E°_{red}$ = −2,37 V), são enterrados próximos à tubulação ou ao tanque e conectados a eles por um fio (**Figura 20.27**). Em solo úmido, onde a corrosão pode ocorrer, o metal de sacrifício serve como o ânodo, e a tubulação ou o tanque recebe proteção catódica.

Reflita

Com base nos valores da Tabela 20.1, quais destes metais poderia fornecer proteção catódica ao ferro: Al, Cu, Ni, Zn?

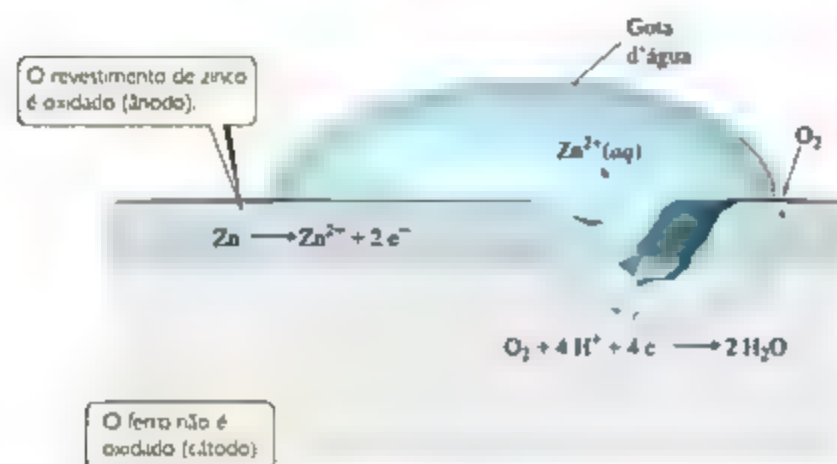



Figura 20.26 Proteção catódica de ferro em contato com zinco. Os potenciais padrão de redução são $E°_{red,Fe^{2+}} = -0{,}440$ V, $E°_{red,Zn^{2+}} = -0{,}763$ V, tornando o zinco mais facilmente oxidado.

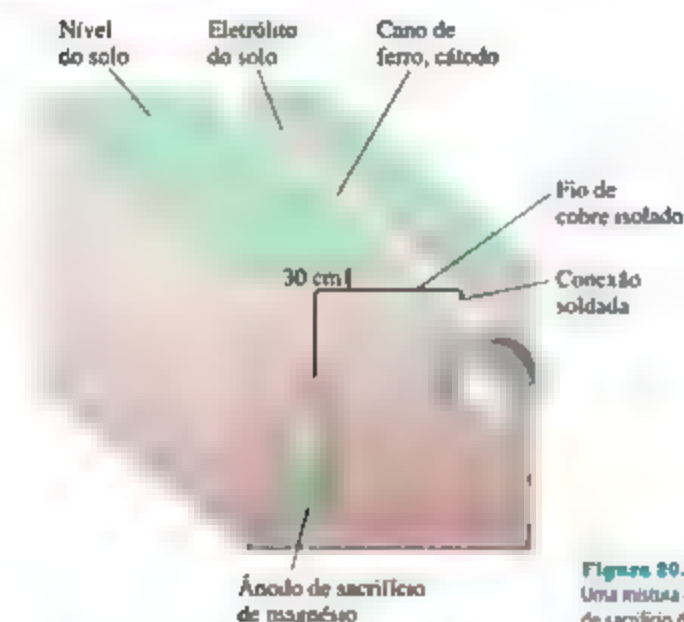



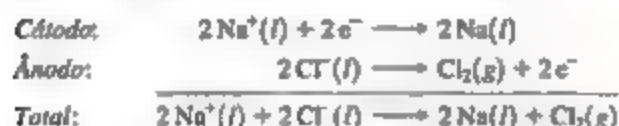
Figura 20.27 Proteção catódica de um cano de ferro. Uma mistura de gesso, sulfato de sódio e argila circunda o ânodo de sacrifício de magnésio para promover a condutividade de íons.

20.9 | ELETRÓLISE

As células voltaicas são baseadas nas reações redox espontâneas. Também é possível fazer com que reações redox *não espontâneas* ocorram, mas usando energia elétrica para promovê-las. Por exemplo, a eletricidade pode ser utilizada para decompor o cloreto de sódio fundido em seus elementos constituintes Na e Cl_2. Tais processos, produzidos por uma fonte externa de energia elétrica, são chamados de **reações de eletrólise** e ocorrem em **células eletrolíticas**.

Uma célula eletrolítica consiste de dois eletrodos em um sal fundido ou uma solução. Uma bateria ou qualquer outra fonte de corrente elétrica contínua age como uma bomba de elétrons, empurrando elétrons para um eletrodo e puxando-os do outro. Assim como nas células voltaicas, o eletrodo em que ocorre redução é chamado cátodo, e o eletrodo em que ocorre oxidação é chamado ânodo.

Na eletrólise de NaCl fundido, mostrada na **Figura 20.28**, os íons Na^+ recebem elétrons e são reduzidos a Na no cátodo. À medida que os íons Na^+ nas proximidades do cátodo são consumidos, íons Na^+ da solução migram em sua direção. Analogamente, existe um movimento efetivo de íons Cl^- para o ânodo, onde são oxidados. As reações de eletrodo para a eletrólise de NaCl fundido são resumidas como descrito a seguir:

$$\begin{array}{ll} \textit{Cátodo:} & 2\,Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2\,Na(l) \\ \textit{Ânodo:} & 2\,Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ \hline \textit{Total:} & 2\,Na^+(l) + 2\,Cl^-(l) \longrightarrow 2\,Na(l) + Cl_2(g) \end{array}$$

Observe como a fonte de tensão está conectada aos eletrodos na Figura 20.28. O terminal positivo é conectado ao ânodo, e o negativo, ao cátodo, forçando os elétrons a mover do ânodo para o cátodo.

Por causa dos altos pontos de fusão das substâncias iônicas, a eletrólise de sais fundidos requer altas temperaturas. Se fizermos a eletrólise de uma solução aquosa de um sal em vez da de um sal fundido obteremos os mesmos produtos? Normalmente, a resposta é negativa, porque a própria água pode ser oxidada para formar O_2 ou reduzida para formar H_2 em vez dos íons do sal.

Em nossos exemplos sobre a eletrólise de NaCl, os eletrodos são *inertes*, ou seja, eles não reagem, mas servem como a superfície onde ocorrem a oxidação e a redução. No entanto, várias aplicações práticas de eletroquímica são baseadas em eletrodos *ativos* — aqueles que participam do processo de eletrólise. Por exemplo, a ***galvanização*** usa a eletrólise para depositar uma fina camada de um metal sobre outro para melhorar sua aparência ou resistência à corrosão. Exemplos disso são a galvanoplastia de níquel ou cromo no aço e a galvanoplastia de um metal precioso como a prata sobre outro menos nobre.

A **Figura 20.29** ilustra uma célula eletrolítica para galvanizar níquel sobre um pedaço de aço. O ânodo é uma tira de níquel metálico e o cátodo é o aço. Os eletrodos são imersos em uma solução de $NiSO_4(aq)$. Quando uma tensão externa é aplicada, ocorre a redução no cátodo. O potencial padrão de redução de Ni^{2+} ($E^\circ_{red} = -0{,}28$ V) é menos negativo do que o de H_2O ($E^\circ_{red} = -0{,}83$ V), então Ni^{2+} é preferencialmente reduzida, depositando uma camada de níquel metálico sobre o cátodo de aço.

No ânodo, o níquel metálico é oxidado. Para explicar esse comportamento, precisamos comparar as substâncias em contato com o ânodo, H_2O e $NiSO_4(aq)$, com o material do ânodo, Ni. Para a solução de $NiSO_4(aq)$, Ni^{2+} e SO_4^{2-} não podem ser oxidados porque ambos já têm seus elementos, em seu estado de oxidação mais alto possível. Contudo, tanto o solvente H_2O quanto os átomos de Ni no ânodo podem sofrer oxidação:

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ_{red} = +1{,}23 \text{ V}$$

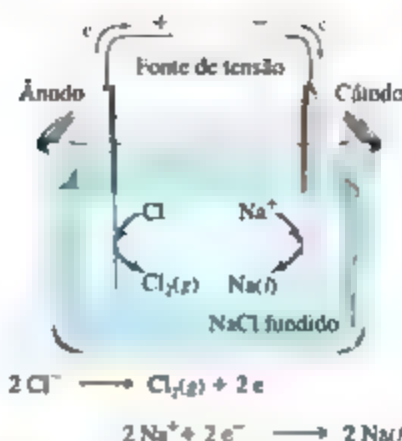
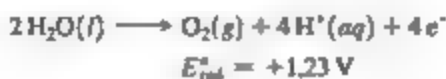



Figura 20.28 Eletrólise de cloreto de sódio fundido. NaCl puro funde a 801 °C.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é E° para esta célula?

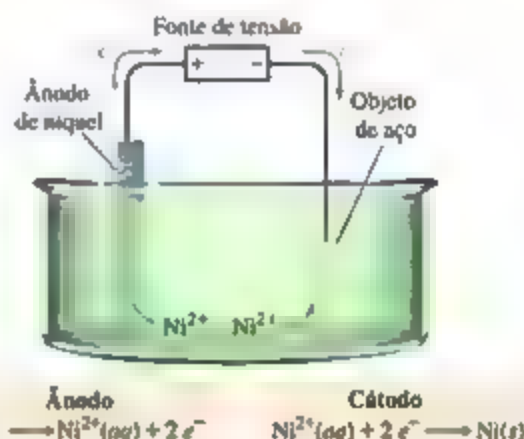
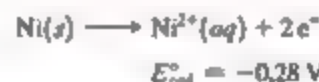



Figura 20.29 Célula eletrolítica com um eletrodo de metal ativo. Níquel é dissolvido a partir do ânodo para formar $Ni^{2+}(aq)$. No cátodo, $Ni^{2+}(aq)$ é reduzido e forma uma "placa" de níquel no cátodo de aço.

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E^\circ_{red} = -0{,}28 \text{ V}$$

Vimos na Seção 20.4 que a semirreação com E°_{red} mais negativo sofre oxidação mais facilmente. (Lembre-se da Figura 20.11: os agentes redutores mais fortes, que são as substâncias oxidadas mais facilmente, têm os valores mais negativos de E°_{red}). Assim, é Ni(*s*), com sua $E^\circ_{red} = -0{,}28$ V, que é oxidado no ânodo em vez de H_2O. Se analisarmos a reação total, vai parecer que nada foi realizado. Entretanto, isso não é verdade porque átomos de Ni são transferidos do ânodo de Ni para o cátodo de aço, revestindo o aço com uma camada fina de átomos de níquel.

A fem padrão para a reação total é:

$$E^\circ_{cél} = E^\circ_{red}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{red}\,(\text{ânodo})$$
$$= (-0{,}28\ V) - (-0{,}28\ V) = 0$$

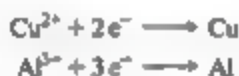
Visto que a fem padrão é nula, basta uma pequena fem para provocar a transferência de átomos de níquel de um eletrodo para outro.

ASPECTOS QUANTITATIVOS DA ELETRÓLISE

A estequiometria de uma semirreação mostra quantos elétrons são necessários para realizar um processo eletrolítico. Por exemplo, a redução de Na^+ em Na é um processo de um elétron:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

Portanto, 1 mol de elétrons deposita 1 mol de Na metálico; 2 mols de elétrons deposita 2 mols de Na metálico, e assim por diante. De modo análogo, 2 mols de elétrons são necessários para depositar 1 mol de Cu a partir de Cu^{2+}, e 3 mols de elétrons são necessários para depositar 1 mol de Al a partir de Al^{3+}:

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$
$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

Para qualquer semirreação, a quantidade de uma substância reduzida ou oxidada em uma célula eletrolítica é diretamente proporcional ao número de elétrons transferidos para a célula.

A quantidade de carga que passa pelo circuito elétrico, como aquele de uma célula eletrolítica, costuma ser medida em *coulombs*. Conforme observado na Seção 20.5, a carga em 1 mol de elétrons é 96.485 C. Um coulomb é a quantidade de carga que passará por um ponto de um circuito em 1 s quando a corrente for 1 ampère (A). Consequentemente, o número de coulombs que passa por uma célula pode ser obtido ao multiplicar a corrente, em ampères, pelo tempo decorrido, em segundos.

$$\text{coulombs} = \text{ampères} \times \text{segundos} \qquad (20.21)$$

A **Figura 20.30** mostra como as quantidades das substâncias produzidas ou consumidas em uma eletrólise estão relacionadas à quantidade de carga elétrica usada. A mesma relação também pode ser aplicada às células voltaicas. Em outras palavras, os elétrons podem ser considerados "reagentes" em reações de eletrólise.

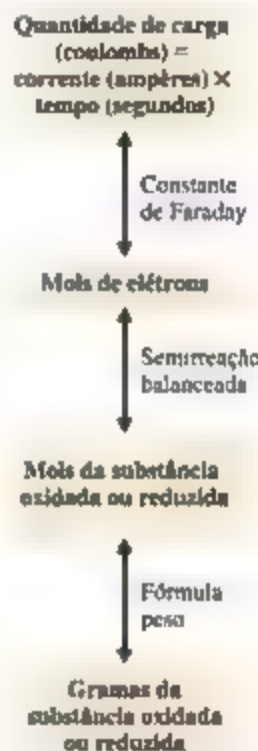



Figura 20.30 Relação entre carga e quantidade de reagente e produto em reações de eletrólise.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 20.14

Relacionando carga elétrica com quantidade de eletrólise

Calcule a massa em gramas de alumínio produzida em 1,00 h pela eletrólise de $AlCl_3$ fundido se a corrente elétrica utilizada for de 10,0 A.

SOLUÇÃO

Analise Sabemos que $AlCl_3$ foi eletrolisado para formar Al e devemos calcular a massa em gramas de Al produzida em 1,00 h com 10,0 A.

Planeje A Figura 20.30 fornece um roteiro para solucionar este problema. Partindo da corrente, do tempo, de uma semirreação balanceada e da massa atômica do alumínio, podemos calcular a massa de Al produzido.

Resolva Em primeiro lugar, calculamos a carga elétrica, em coulombs, que passa pela célula eletrolítica:

$$\text{Coulombs} = \text{ampères} \times \text{segundos} = (10{,}0\ A)(1{,}00\ h)\left(\frac{3.600\ s}{h}\right) = 3{,}60 \times 10^4\ C$$

Depois, calculamos a quantidade de matéria de elétrons que passa pela célula:

$$\text{Mols de e}^- = (3{,}60 \times 10^4\ \text{C})\left(\frac{1\ \text{mol de e}^-}{96.485\ \text{C}}\right) = 0{,}373\ \text{mol e}^-$$

Em seguida, relacionamos a quantidade de matéria de elétrons a uma quantidade de matéria de alumínio formada, utilizando a semirreação para a redução de Al^{3+}:

$$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$$

Assim, 3 mols de elétrons são necessários para formar 1 mol de Al:

$$\text{Mols de Al} = (0{,}373\ \text{mol e}^-)\left(\frac{1\ \text{mol de Al}}{3\ \text{mols de e}^-}\right)$$

$$= 0{,}124\ \text{mol de Al}$$

Por fim, convertemos mols em gramas:

$$\text{Gramas de Al} = (0{,}124\ \text{mol de Al})\left(\frac{27{,}0\ \text{g de Al}}{1\ \text{mol de Al}}\right)$$

$$= 3{,}36\ \text{g de Al}$$

Como cada etapa envolve a multiplicação por um novo fator, podemos combinar todas as etapas:

$$\text{Gramas de Al} = (3{,}60 \times 10^4\ \text{C})\left(\frac{1\ \text{mol de e}^-}{96.485\ \text{C}}\right)$$

$$\times\left(\frac{1\ \text{mol de Al}}{3\ \text{mols de e}^-}\right)\left(\frac{27{,}0\ \text{g de Al}}{1\ \text{mol de Al}}\right) = 3{,}36\ \text{g de A}$$

Para praticar: exercício 1

Quanto tempo é necessário para depositar 1,0 g de cromo metálico proveniente de uma solução aquosa de $CrCl_3$, utilizando uma corrente de 1,5 A? (a) $3{,}8 \times 10^{-2}$ s, (b) 21 min, (c) 62 min, (d) 139 min, (e) $3{,}2 \times 10^3$ min.

Para praticar: exercício 2

(a) A semirreação para formação de magnésio metálico pela eletrólise de $MgCl_2$ fundido é $Mg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mg$. Calcule a massa de magnésio formada com a passagem de uma corrente de 60,0 A por um período de $4{,}00 \times 10^3$ s. (b) Quantos segundos seriam necessários para produzir 50,0 g de Mg a partir de $MgCl_2$ se a corrente fosse 100,0 A?

QUÍMICA APLICADA — ELETROMETALURGIA DO ALUMÍNIO

Muitos processos utilizados para produzir ou refinar metais são baseados na eletrólise. Coletivamente, esses processos são referidos como *eletrometalurgia*, e seus procedimentos podem variar muito, dependendo se envolverem a eletrólise de um sal fundido ou de uma solução aquosa.

Os métodos eletrolíticos que usam sais fundidos são importantes para a obtenção de metais mais ativos, como sódio, magnésio e alumínio. Esses metais não podem ser obtidos a partir de uma solução aquosa porque a água é mais facilmente reduzida do que os íons metálicos. Os potenciais padrão de redução de água sob condições ácidas ($E^\circ_{red} = 0{,}00$ V) e básicas ($E^\circ_{red} = -0{,}83$ V) são mais positivos do que os de Na^+ ($E^\circ_{red} = -2{,}71$ V), Mg^{2+} ($E^\circ_{red} = -2{,}37$ V) e Al^{3+} ($E^\circ_{red} = -1{,}66$ V).

Historicamente, obter alumínio metálico tem sido um desafio. Ele é obtido a partir do minério de bauxita, o qual é quimicamente tratado para concentrar óxido de alumínio (Al_2O_3), que por sua vez tem um ponto de fusão superior a 2.000 °C, o qual é muito alto para permitir sua utilização como um meio fundido para a eletrólise.

O processo eletrolítico usado comercialmente para produzir alumínio é o *processo de Hall–Héroult*, nomeado em homenagem a seus inventores, Charles M. Hall e Paul Héroult. Hall (**Figura 20.31**) começou a trabalhar no problema de redução de alumínio por volta de 1885, após saber de um professor sobre a dificuldade de reduzir minérios de metais muito ativos. Antes do desenvolvimento de um processo eletrolítico, o alumínio era obtido por meio de uma redução química, utilizando sódio ou potássio como o agente redutor, um procedimento oneroso que encarecia o alumínio metálico. Em 1852, o custo do alumínio era de US$ 1.200 por quilograma, superior ao ouro. Na Exposição de Paris, em 1855, o alumínio foi apresentado como um metal raro, embora seja o terceiro elemento mais abundante na crosta da Terra.

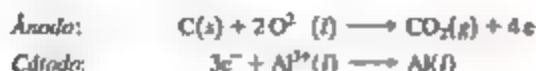
Hall, que tinha 21 anos quando começou a pesquisa, utilizou equipamentos artesanais e alguns emprestados no seu estudo e usou uma cabana perto de sua casa em Ohio como seu laboratório. Em cerca de um ano, ele desenvolveu um processo eletrolítico usando um composto iônico que se fundisse para formar um meio condutor que dissolvesse Al_2O_3, mas não interferisse nas reações de eletrólise. O composto iônico selecionado por ele foi o mineral relativamente raro criolita (Na_3AlF_6). Héroult, que tinha a idade de Hall, chegou à mesma descoberta na França, de forma independente e quase ao mesmo tempo. Graças à investigação desses dois jovens cientistas desconhecidos, a produção em larga escala de alumínio tornou-se comercialmente viável, e esse metal passou a ser comum e conhecido. Na realidade, a

Figura 20.31 O jovem Charles M. Hall (1863–1914).

fábrica que Hall construiu posteriormente para produzir alumínio evoluiu para a Alcoa Corporation.

No processo de Hall–Héroult, Al_2O_3 é dissolvido em criolita fundida a 1.012 °C, resultando em um eficiente condutor elétrico (**Figura 20.32**). Varetas de grafite são utilizadas como ânodos e consumidas na eletrólise:

Ânodo: $C(s) + 2O^{2-}(l) \longrightarrow CO_2(g) + 4e^-$

Cátodo: $3e^- + Al^{3+}(l) \longrightarrow Al(l)$

O processo de Hall–Héroult consome grande quantidade de energia elétrica, e por isso a indústria de alumínio consome cerca de 2% da eletricidade gerada nos Estados Unidos. Uma vez que o alumínio reciclado requer apenas 5% da energia necessária para produzir um novo alumínio, uma economia considerável de energia pode ser obtida com o aumento da quantidade de alumínio reciclado. Aproximadamente 65% de recipientes de bebidas de alumínio são reciclados nos Estados Unidos.

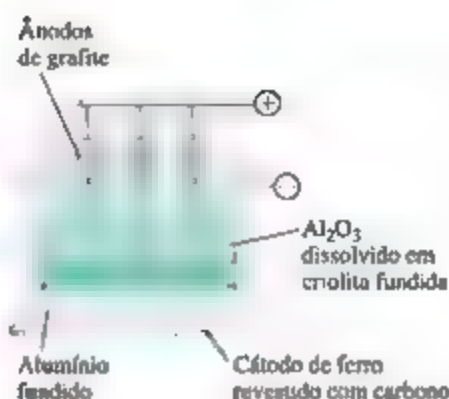



Figura 20.32 Processo de Hall–Héroult. Como o alumínio fundido é mais denso do que a mistura de criolita (Na_3AlF_6) e Al_2O_3, o metal se junta no fundo da célula.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O K_{ps} do fluoreto de ferro(II) a 298 K é $2{,}4 \times 10^{-6}$. **(a)** Escreva a semirreação que fornece os prováveis produtos da redução por dois elétrons do $FeF_2(s)$ em água. **(b)** Use o valor de K_{ps} e o potencial padrão de redução de $Fe^{2+}(aq)$ para calcular o potencial padrão de redução para a semirreação do item (a). **(c)** Racionalize a diferença no potencial padrão de redução para a semirreação do item (a) com aquela para $Fe^{2+}(aq)$.

SOLUÇÃO

Analise Vamos combinar o que sabemos sobre constantes de equilíbrio e eletroquímica para obter os potenciais de redução.

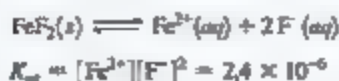
Planeje Para (a), é necessário determinar qual íon, Fe^{2+} ou F^-, mais provavelmente será reduzido por dois elétrons e completar a reação total $FeF_2 + 2e^- \longrightarrow ?$ Para (b), precisamos escrever a equação química associada ao K_{ps} e verificar de que maneira ele se relaciona com $E°$ para a semirreação de redução no item (a). Para (c), precisamos comparar $E°$ do item (b) com o valor para a redução de Fe^{2+}.

Resolva (a) O fluoreto de ferro(II) é uma substância iônica que consiste em íons Fe^{2+} e F^-. Devemos determinar onde dois elétrons poderiam ser adicionados a FeF_2. Não podemos visualizar a adição de dois elétrons aos íons F^- para formar F^{3-}, logo, parece provável que poderíamos reduzir os íons Fe^{2+} em $Fe(s)$. Assim, é possível supor a seguinte semirreação:

$$FeF_2(s) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) + 2F^-(aq)$$

(b) O valor de K_{ps} para FeF_2 refere-se ao seguinte equilíbrio (Seção 17.4):

$$FeF_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

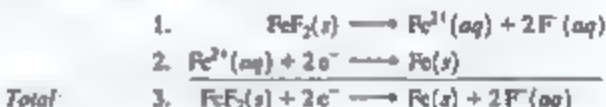
$$K_{ps} = [Fe^{2+}][F^-]^2 = 2{,}4 \times 10^{-6}$$

Também devemos usar o potencial padrão de redução de Fe^{2+}, cuja semirreação e potenciais padrão de redução são listados no Apêndice E:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E = -0{,}440\ V$$

Segundo a lei de Hess, se podemos somar equações químicas para obter uma equação desejada, então é possível somar suas funções de estado termodinâmico associado, como ΔH ou ΔG, para determinar a grandeza termodinâmica para a reação desejada. (Seção 5.6) Dessa forma, precisamos analisar se as três equações com que estamos trabalhando podem ser combinadas de modo semelhante. Note que, se somarmos a reação de K_{ps} à semirreação de redução padrão para Fe^{2+}, obteremos a semirreação desejada:

$$1.\quad FeF_2(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

$$2.\quad Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$$

$$\text{Total:}\quad 3.\quad FeF_2(s) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) + 2F^-(aq)$$

A reação 3 ainda é uma semirreação, por isso vemos os elétrons livres.

Se conhecêssemos $\Delta G°$ para as reações 1 e 2, poderíamos somá-las a fim de obter $\Delta G°$ para a reação 3. Podemos relacionar $\Delta G°$ a $E°$ por $\Delta G° = -nFE°$ (Equação 20.12) e a K por $\Delta G° = -RT \ln K$ (Equação 19.20), veja também a Figura 20.13). Além disso, sabemos que K para a reação 1 é K_{ps} de FeF_2, e conhecemos $E°$ para a reação 2. Portanto, podemos calcular $\Delta G°$ para as reações 1 e 2.

Reação 1:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(8{,}314\ \text{J/K mol})(298\ \text{K})\ln(2{,}4 \times 10^{-6}) = 3{,}21 \times 10^4\ \text{J/mol}$$

Reação 2:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(2)(96.485\ \text{C/mol})(-0{,}440\ \text{J/C}) = 8{,}49 \times 10^4\ \text{J/mol}$$

(Lembrando que 1 volt é 1 joule por coulomb.)

Logo, ΔG° para a reação 3 é a soma dos valores de ΔG° para reações 1 e 2:

$$3{,}21 \times 10^4\ \text{J/mol} + 8{,}49 \times 10^4\ \text{J/mol} = 1{,}17 \times 10^5\ \text{J/mol}$$

Podemos converter isso em E° a partir da relação $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$:

$$1{,}17 \times 10^5\ \text{J/mol} = -(2)(96.485\ \text{C/mol})E^\circ$$

$$E^\circ = \frac{1{,}17 \times 10^5\ \text{J/mol}}{-(2)(96.485\ \text{C/mol})} = -0{,}606\ \text{J/C} = -0{,}606\ \text{V}$$

(c) O potencial padrão de redução para FeF_2(−0,606 V) é mais negativo do que aquele para Fe^{2+}(−0,440 V), indicando que a redução de FeF_2 é um processo menos favorável. Quando FeF_2 é reduzido, há redução dos íons Fe^{2+} e também decomposição do sólido iônico. Como essa energia adicional deve ser superada, a redução de FeF_2 é menos favorável do que a redução de Fe^{2+}

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

ESTADOS DE OXIDAÇÃO E REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO (INTRODUÇÃO E SEÇÃO 20.1) Neste capítulo, o foco do estudo é a **eletroquímica**, ramo da química que relaciona a eletricidade às reações químicas. A eletroquímica envolve reações de oxirredução, também chamadas de reações redox. Essas reações envolvem uma variação no estado de oxidação de um ou mais elementos. Em toda reação de oxirredução, uma substância é oxidada (seu estado de oxidação aumenta) e uma substância é reduzida (seu estado de oxidação diminui). A substância oxidada é chamada de **agente redutor**, ou **redutor**, porque provoca redução de alguma outra substância. Analogamente, a substância reduzida é chamada de **agente oxidante**, ou **oxidante**, uma vez que provoca a oxidação de alguma outra substância.

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX (SEÇÃO 20.2) Uma reação de oxirredução pode ser balanceada ao dividir a reação em duas **semirreações**, uma para a oxidação e outra para a redução. Uma semirreação é uma equação química balanceada que inclui os elétrons. Nas semirreações de oxidação, os elétrons estão do lado dos produtos na equação (à direita). Já nas semirreações de redução os elétrons estão do lado dos reagentes (à esquerda). Cada semirreação é balanceada separadamente, e as duas são unidas com os coeficientes apropriados para balancear os elétrons em cada lado da equação, de modo que eles podem se cancelar quando as semirreações são adicionadas.

CÉLULAS VOLTAICAS (SEÇÃO 20.3) Uma **célula voltaica** (ou **galvânica**) usa uma reação de oxirredução espontânea para gerar eletricidade. Em uma célula voltaica, as semirreações de oxidação e redução geralmente ocorrem em semicélulas separadas. Cada semicélula tem uma superfície sólida chamada eletrodo, onde a semirreação ocorre. O eletrodo no qual ocorre a oxidação é chamado **ânodo**; já a redução ocorre no **cátodo**. Os elétrons liberados no ânodo fluem pelo circuito externo (realizando trabalho elétrico) para o cátodo. A neutralidade elétrica na solução é mantida pela migração de íons entre as duas semicélulas por um dispositivo como uma ponte salina.

POTENCIAIS DE CÉLULA SOB CONDIÇÕES PADRÃO (SEÇÃO 20.4) Uma célula voltaica gera uma **força eletromotriz (fem)** que impulsiona os elétrons do ânodo para o cátodo, pelo circuito externo. A origem da fem é uma diferença na energia potencial elétrica entre os dois eletrodos na célula. A fem de uma célula é chamada **potencial da célula**, $E_{cél}$, e medida em volts. O potencial da célula sob condições padrão é chamado de **fem padrão** ou **potencial padrão da célula** e denominado $E^\circ_{cél}$. Um **potencial padrão de redução**, E°_{red}, pode ser atribuído a uma semirreação individual. Isso é atingido quando se compara o potencial da semirreação a aquele do **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH), definido como tendo $E^\circ_{red} = 0$ V e baseado na seguinte semirreação:

$$2\,H^+(aq, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\ \text{atm}) \quad E^\circ_{red} = 0\ \text{V}$$

O potencial padrão de uma célula voltaica é a diferença entre os potenciais padrão de redução das semirreações, que ocorrem no cátodo e no ânodo:

$$E^\circ_{cél} = E^\circ_{red}\ (\text{cátodo}) \quad E^\circ_{red}\ (\text{ânodo})$$

O valor de $E^\circ_{cél}$ é positivo para uma célula voltaica.

Para uma semirreação de redução, E°_{red} é um indicador da tendência de que a redução vai ocorrer; quanto mais positivo for

o valor para E°_{red}, maior será a tendência de que a substância seja reduzida. Portanto, E°_{red} fornece uma medida da força oxidante de uma substância. Substâncias que são agentes oxidantes fortes levam a produtos que são agentes redutores fracos, e vice-versa.

ENERGIA LIVRE E REAÇÕES REDOX (SEÇÃO 20.5) A fem, E, está relacionada com a variação na energia livre de Gibbs, $\Delta G = -nFE$, em que n é o número de elétrons transferidos durante o processo de redução e F é a **constante de Faraday**, definida como a quantidade de carga em 1 mol de elétrons: $F = 96.485$ C/mol. Como E está relacionado a ΔG, o sinal de E indica se um processo redox é espontâneo: $E > 0$ indica um processo espontâneo, e $E < 0$ indica um processo não espontâneo. Como ΔG também está relacionado à constante de equilíbrio para uma reação ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$), podemos relacionar E a K.

A máxima quantidade de trabalho elétrico produzida por uma célula voltaica é dada pelo produto da carga total realizada, nF, e a fem, E: $w_{máx} = -nFE$ O watt é a unidade de força: 1 W = 1 J/s. Geralmente, o trabalho elétrico é medido em quilowatt-hora.

POTENCIAIS DE CÉLULA SOB CONDIÇÕES NÃO PADRÃO (SEÇÃO 20.6) A fem de uma reação redox varia conforme a temperatura e as concentrações dos reagentes e produtos. A **equação de Nernst** relaciona a fem sob condições não padrão com a fem padrão e o quociente de reação Q:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q = E^\circ - (0{,}0592/n) \log Q$$

O fator 0,0592 é válido quando $T = 298$ K. Uma **célula de concentração** é uma célula voltaica na qual a mesma semirreação ocorre tanto no ânodo quanto no cátodo, mas com diferentes concentrações dos reagentes em cada semicélula. No equilíbrio, $Q = K$ e $E = 0$.

BATERIAS E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (SEÇÃO 20.7) Uma **bateria** é uma fonte de energia eletroquímica fechada que contém uma ou mais células voltaicas. As baterias são baseadas em uma variedade de diferentes reações redox. As que não podem ser recarregadas são as **células primárias** e as que podem, são as **células secundárias**. A pilha seca alcalina comum é um exemplo de bateria de célula primária. As de chumbo-ácido, níquel-cádmio, níquel-hidreto metálico e íon-lítio são exemplos de baterias de células secundárias. As **células a combustível** são células voltaicas que utilizam reações redox, em que reagentes como H_2 devem ser fornecidos continuamente à célula para gerar tensão.

CORROSÃO (SEÇÃO 20.8) Os princípios eletroquímicos ajudam a entender a **corrosão**, reações redox indesejáveis nas quais um metal é atacado por alguma substância em seu ambiente. A corrosão do ferro à ferrugem é provocada pela presença de água e oxigênio, e acelerada pela presença de eletrólitos, como o sal nas ruas. A proteção de um metal colocado em contato com outro metal que sofre oxidação mais facilmente é chamada de **proteção catódica**. Por exemplo, o ferro galvanizado é revestido por uma fina camada de zinco. Uma vez que o zinco é mais facilmente oxidado que o ferro, ele funciona como um ânodo de sacrifício na reação redox.

ELETRÓLISE (SEÇÃO 20.9) Uma **reação de eletrólise**, realizada em uma **célula eletrolítica**, emprega uma fonte externa de eletricidade para promover uma reação eletroquímica não espontânea. O meio que transporta a corrente na célula eletrolítica pode ser um sal fundido ou uma solução de eletrólito. Normalmente, os produtos da eletrólise podem ser previstos ao comparar os potenciais de redução associados aos possíveis processos de oxidação e redução. Os eletrodos em uma célula eletrolítica podem ser ativos, significando que o eletrodo pode estar envolvido na reação de eletrólise. Os eletrodos ativos são importantes na galvanoplastia e nos processos metalúrgicos.

A quantidade de substâncias formadas durante a eletrólise pode ser calculada ao considerar o número de elétrons envolvidos na reação redox e a quantidade de carga elétrica que passa na célula. A quantidade de carga elétrica é medida em coulombs e está relacionada à grandeza da corrente que flui e ao tempo decorrido (1 C = 1 A-s).

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Identificar oxidação, redução, agente oxidante e agente redutor em uma equação química (Seção 20.1).
- Completar e balancear equações redox, usando o método das semirreações (Seção 20.2).
- Esboçar uma célula voltaica e identificar o cátodo, o ânodo e os sentidos em que elétrons e íons se movem (Seção 20.3).
- Calcular fems padrão (potenciais de célula), $E^\circ_{cél}$, a partir de potenciais padrão de redução (Seção 20.4).
- Fazer uso de potenciais de redução para prever se uma reação redox é espontânea (Seção 20.4).
- Relacionar $E^\circ_{cél}$ com ΔG° e constantes de equilíbrio (Seção 20.5).
- Calcular fem sob condições não padrão (Seção 20.6).
- Identificar os componentes de baterias comuns (Seção 20.7).
- Descrever a construção de uma bateria de íon-lítio e explicar como ela funciona (Seção 20.7).
- Descrever a construção de uma célula a combustível e explicar como ela gera energia elétrica (Seção 20.7).
- Explicar de que maneira a corrosão ocorre e como preveni-la por meio de proteção catódica (Seção 20.8).
- Descrever as reações em células eletrolíticas (Seção 20.9).
- Relacionar quantidades de produtos e reagentes em reações redox com carga elétrica (Seção 20.9).

EQUAÇÕES-CHAVE

$E^\circ_{cél} = E^\circ_{red}$ (cátodo) $- E^\circ_{red}$ (ânodo) [20.8] Relaciona fem padrão a potenciais padrão de redução das semirreações de redução (cátodo) e oxidação (ânodo)

$\Delta G = -nFE$ [20.11] Relaciona variação de energia livre e fem

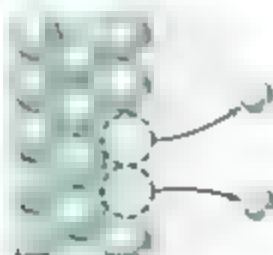
$E = E^\circ - \frac{0{,}0592\ V}{n} \log Q$ (a 298 K) [20.18] Equação de Nernst, que expressa o efeito da concentração sobre o potencial da célula

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

20.1 No conceito de Brønsted-Lowry de ácidos e bases, as reações ácido–base são consideradas reações de transferência de prótons. Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será a sua base conjugada. Se fôssemos pensar em reações redox da mesma maneira, qual partícula seria análoga ao próton? E os agentes oxidantes fortes, seriam análogos a ácidos fortes ou bases fortes? [Seções 20.1 e 20.2]

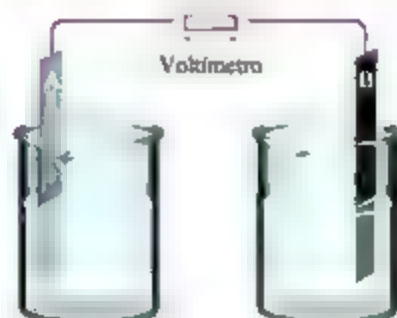
20.2 Você deve ter ouvido que "antioxidantes" fazem bem à saúde. Com base no que aprendeu neste capítulo, o que você pode deduzir que seja um "antioxidante"? [Seções 20.1 e 20.2]

20.3 O diagrama a seguir representa a visão molecular de um processo que ocorre em um eletrodo de uma célula voltaica.

(a) Esse processo representa oxidação ou redução? **(b)** O eletrodo é o ânodo ou o cátodo? **(c)** Por que os átomos no eletrodo são representados por esferas maiores do que os íons da solução? [Seção 20.3]

20.4 Suponha que você queira construir uma célula voltaica que utiliza as seguintes semirreações:

$A^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow A(s)$ $\quad E^\circ_{red} = -0{,}10\ V$

$B^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow B(s)$ $\quad E^\circ_{red} = -1{,}10\ V$

Comece com a célula incompleta mostrada aqui, em que os eletrodos estão imersos em água.

(a) Quais adições você deve fazer à célula para que ela possa gerar uma fem padrão? **(b)** Qual eletrodo funciona como o cátodo? **(c)** Em que sentido os elétrons se movem pelo circuito externo? **(d)** Qual tensão a célula vai gerar sob condições padrão? [Seções 20.3 e 20.4]

20.5 Para uma reação espontânea $A(aq) + B(aq) \longrightarrow A^-(aq) + B^+(aq)$, responda às seguintes perguntas.

(a) Se você construir uma célula voltaica a partir dessa reação, qual semirreação ocorreria no cátodo, e qual ocorreria no ânodo?

(b) Qual semirreação do item (a) tem maior energia potencial?

(c) Qual é o sinal de $E^\circ_{cél}$? [Seção 20.3]

20.6 Considere a seguinte tabela de potenciais padrão de eletrodo para uma série de reações hipotéticas em solução aquosa.

Semirreação de redução	E°(V)
$A^+(aq) + e^- \longrightarrow A(s)$	1,33
$B^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow B(s)$	0,87
$C^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow C^{2+}(aq)$	−0,12
$D^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow D(s)$	−1,59

(a) Qual substância é o agente oxidante mais forte? Qual é o mais fraco?

(b) Qual substância é o agente redutor mais forte? Qual é o mais fraco?

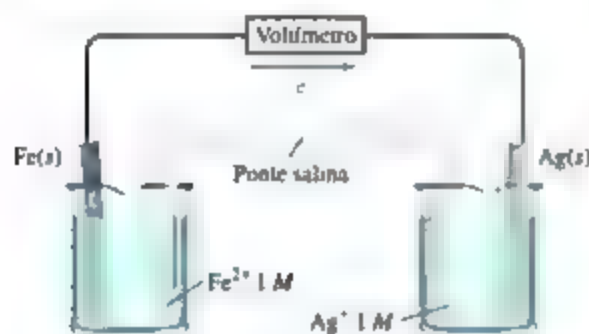
(c) Qual(is) substância(s) pode(m) oxidar C^{2+}? [Seções 20.4 e 20.5]

20.7 Imagine uma reação redox na qual $E°$ tem um valor negativo.

(a) Qual é o sinal de $\Delta G°$ para a reação?

(b) A constante de equilíbrio para a reação será maior ou menor que 1?

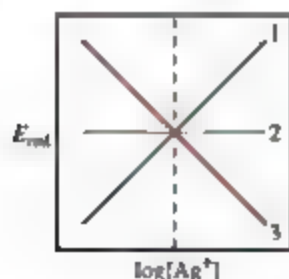
(c) Uma célula eletroquímica, baseada nessa reação, realiza trabalho sobre sua vizinhança? [Seção 20.5]

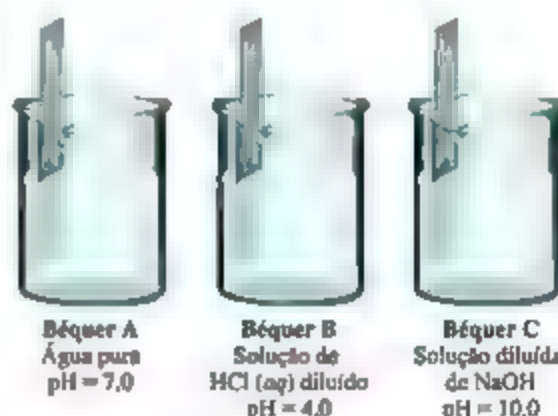
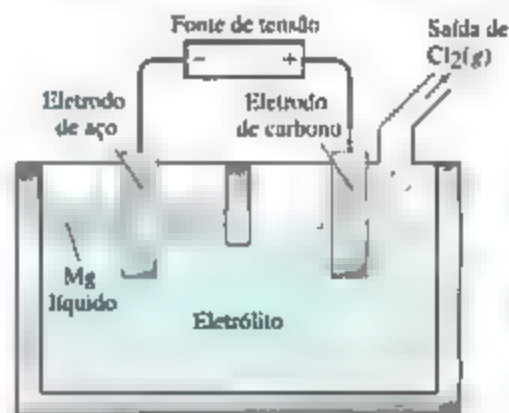
20.8 Considere a seguinte célula voltaica:

(a) Qual eletrodo atua como cátodo?

(b) Qual é a fem padrão gerada por essa célula?

(c) Qual é a variação na tensão da célula quando as concentrações de íon na semicélula do cátodo são multiplicadas por 10?

(d) Qual é a variação na tensão da célula quando as concentrações de íon na semicélula do ânodo são multiplicadas por 10? [Seções 20.4 e 20.6]

20.9 Considere a semirreação $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$. (a) Qual das linhas no diagrama a seguir indica de que modo o potencial de redução varia em função da concentração de Ag^+? (b) Qual é o valor de $E°_{red}$ quando $\log[Ag^+] = 0$? [Seção 20.6]

20.10 Os eletrodos em uma bateria de óxido de prata são o óxido de prata (Ag_2O) e o zinco. (a) Qual eletrodo atua como o ânodo? (b) Qual bateria você acredita que tenha uma densidade de energia mais semelhante à de óxido de prata: uma bateria íon-Li, uma de níquel–cádmio ou uma de chumbo–ácido? [Seção 20.7]

20.11 Barras de ferro são colocadas em cada um dos três béqueres, como mostrado a seguir. Em qual béquer — A, B, ou C — o ferro deve apresentar maior corrosão? [Seção 20.8]

20.12 O magnésio é produzido comercialmente por eletrólise a partir de um sal fundido, usando uma célula semelhante à mostrada a seguir. (a) Qual sal é usado como eletrólito? (b) Qual eletrodo atua como ânodo e qual atua como cátodo? (c) Escreva a reação geral de célula e as semirreações individuais. (d) Quais precauções seriam necessárias com relação ao magnésio formado? [Seção 20.9]

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO–REDUÇÃO (SEÇÃO 20.1)

20.13 (a) O que significa o termo *oxidação*? (b) Em qual lado de uma semirreação de oxidação os elétrons aparecem? (c) O que significa o termo *oxidante*? (d) O que significa o termo *agente oxidante*?

20.14 (a) O que significa o termo *redução*? (b) Em qual lado de uma semirreação de redução os elétrons aparecem? (c) O que significa o termo *redutor*? (d) O que significa o termo *agente redutor*?

20.15 Indique se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa:

(a) Se algo é oxidado, está formalmente perdendo elétrons.

(b) Para a reação $Fe^{3+}(aq) + Co^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Co^{3+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$ é o agente redutor e $Co^{2+}(aq)$ é o agente oxidante.

(c) Se não houver variações no estado de oxidação dos reagentes ou produtos de determinada reação, essa não será uma reação redox.

20.16 Indique se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa.

(a) Se algo é reduzido, está formalmente perdendo elétrons.

(b) Um agente redutor é oxidado enquanto reage.

(c) É necessário um agente oxidante para converter CO em CO_2.

20.17 Em cada uma das seguintes equações de oxirredução balanceadas, identifique os elementos que sofrem variações no número de oxidação e indique o valor da variação em cada caso.

(a) $I_2O_5(s) + 5\,CO(g) \longrightarrow I_2(s) + 5\,CO_2(g)$

(b) $2\,Hg^{2+}(aq) + N_2H_4(aq) \longrightarrow 2\,Hg(l) + N_2(g) + 4\,H^+(aq)$

(c) $3\,H_2S(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$

20.18 Em cada uma das seguintes equações de oxirredução balanceadas, identifique os elementos que sofrem variações no número de oxidação e indique o valor da variação em cada caso.

(a) $2\,MnO_4^-(aq) + 3\,S^{2-}(aq) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,MnO_2(s) + 8\,OH^-(aq)$

(b) $4\,H_2O_2(aq) + Cl_2O_7(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,ClO_2^-(aq) + 5\,H_2O(l) + 4\,O_2(g)$

(c) $Ba^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2\,ClO_2(aq) \longrightarrow Ba(ClO_2)_2(s) + 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

20.19 Indique se as seguintes equações balanceadas envolvem oxirredução. Caso envolvam, identifique os elementos que sofrem variações no número de oxidação.

(a) $PBr_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,HBr(aq)$

(b) $NaI(aq) + 3\,HOCl(aq) \longrightarrow NaIO_3(aq) + 3\,HCl(aq)$

(c) $3\,SO_2(g) + 2\,HNO_3(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,H_2SO_4(aq) + 2\,NO(g)$

20.20 Indique se as seguintes equações balanceadas envolvem oxirredução. Caso envolvam, identifique os elementos que sofrem variações no número de oxidação.

(a) $2\,AgNO_3(aq) + CoCl_2(aq) \longrightarrow 2\,AgCl(s) + Co(NO_3)_2(aq)$

(b) $2\,PbO_2(s) \longrightarrow 2\,PbO(s) + O_2(g)$

(c) $2\,H_2SO_4(aq) + 2\,NaBr(s) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(aq) + 2\,H_2O(l)$

BALANCEAMENTO DE REAÇÕES REDOX (SEÇÃO 20.2)

20.21 A 900 °C, o vapor de tetracloreto de titânio reage com magnésio fundido para formar titânio metálico sólido e cloreto de magnésio fundido. (a) Escreva uma equação balanceada para essa reação. (b) O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido? (c) Qual substância é o redutor e qual é o oxidante?

20.22 A hidrazina (N_2H_4) e o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) formam uma mistura autoinflamável, utilizada como propulsor de foguetes. Os produtos da reação são N_2 e H_2O. (a) Escreva uma equação química balanceada para essa reação. (b) O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido? (c) Qual substância funciona como agente redutor e qual como agente oxidante?

20.23 Complete e faça o balanceamento das seguintes semirreações. Em cada caso, indique se ocorre oxidação ou redução.

(a) $Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq)$ (meio ácido)

(b) $TiO_2(s) \longrightarrow Ti^{2+}(aq)$ (meio ácido)

(c) $ClO_3^-(aq) \longrightarrow Cl^-(aq)$ (meio ácido)

(d) $N_2(g) \longrightarrow NH_4^+(aq)$ (meio ácido)

(e) $OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g)$ (meio básico)

(f) $SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$ (meio básico)

(g) $N_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ (meio básico)

20.24 Complete e faça o balanceamento das seguintes semirreações. Em cada caso, indique se ocorre oxidação ou redução.

(a) $Mo^{3+}(aq) \longrightarrow Mo(s)$ (meio ácido)

(b) $H_2SO_3(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$ (meio ácido)

(c) $NO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g)$ (meio ácido)

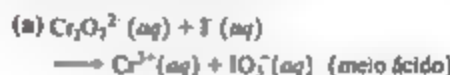
(d) $O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ (meio ácido)

(e) $O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ (meio básico)

(f) $Mn^{2+}(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$ (meio básico)

(g) $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq)$ (meio básico)

20.25 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações. Em cada caso, identifique os agentes de oxidação e de redução.

(a) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + IO_3^-(aq)$ (meio ácido)

(b) $MnO_4^-(aq) + CH_3OH(aq)$
$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HCO_2H(aq)$ (meio ácido)

(c) $I_2(s) + OCl^-(aq)$
$\longrightarrow IO_3^-(aq) + Cl^-(aq)$ (meio ácido)

(d) $As_2O_3(s) + NO_3^-(aq)$
$\longrightarrow H_3AsO_4(aq) + N_2O_3(aq)$ (meio ácido)

(e) $MnO_4^-(aq) + Br^-(aq)$
$\longrightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(aq)$ (meio básico)

(f) $Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq)$
$\longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$ (meio básico)

20.26 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações. Em cada caso, identifique os agentes de oxidação e de redução:

(a) $NO_2^-(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$
$\longrightarrow Cr^{3+}(aq) + NO_3^-(aq)$ (meio ácido)

(b) $S(s) + HNO_3(aq)$
$\longrightarrow H_2SO_3(aq) + N_2O(g)$ (meio ácido)

(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + CH_3OH(aq)$
$\longrightarrow HCO_2H(aq) + Cr^{3+}(aq)$ (meio ácido)

(d) $BrO_3^-(aq) + N_2H_4(g)$
$\longrightarrow Br^-(aq) + N_2(g)$ (meio ácido)

(e) $NO_2^-(aq) + Al(s)$
$\longrightarrow NH_4^+(aq) + AlO_2^-(aq)$ (meio básico)

(f) $H_2O_2(aq) + ClO_2(aq)$
$\longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$ (meio básico)

CÉLULAS VOLTAICAS (SEÇÃO 20.3)

20.27 (a) Quais são as semelhanças e as diferenças entre as figuras 20.3 e 20.4? (b) Por que os íons Na^+ são atraídos para a semicélula do cátodo à medida que a célula voltaica mostrada na Figura 20.5 funciona?

20.28 (a) Qual é o papel do disco de vidro poroso mostrado na Figura 20.4? (b) Por que os íons de NO_3^- migram para a semicélula anódica à medida que célula voltaica mostrada na Figura 20.5 funciona?

20.29 Uma célula voltaica semelhante àquela mostrada na Figura 20.5 é construída. Uma semicélula de eletrodo consiste em uma lâmina de prata colocada em uma solução de $AgNO_3$, e a outra tem uma lâmina de ferro colocada em uma solução de $FeCl_2$. A reação completa da célula é

$$Fe(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

(a) O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido? (b) Escreva as semirreações que ocorrem nas duas semicélulas. (c) Qual eletrodo é o anódico e qual é o catódico? (d) Indique os sinais dos eletrodos. (e) Os elétrons passam do eletrodo de prata para o de ferro ou do eletrodo de ferro para o de prata? (f) Em quais sentidos os cátions e os ânions migram pela solução?

20.30 Uma célula voltaica semelhante àquela mostrada na Figura 20.5 é construída. Uma semicélula de eletrodo consiste em uma lâmina de alumínio colocada em uma solução de $Al(NO_3)_3$, e a outra tem uma lâmina de níquel colocada em uma solução de $NiSO_4$. A reação completa da célula é:

$$2\,Al(s) + 3\,Ni^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Ni(s)$$

(a) O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido? (b) Escreva as semirreações que ocorrem nas duas semicélulas. (c) Qual eletrodo é o anódico e qual é o catódico? (d) Indique os sinais dos eletrodos. (e) Os elétrons passam do eletrodo de alumínio para o de níquel ou do eletrodo de níquel para o de alumínio? (f) Em quais sentidos os cátions e os ânions migram pela solução? Suponha que Al não esteja revestido com seu óxido.

POTENCIAIS DE CÉLULA SOB CONDIÇÕES PADRÃO (SEÇÃO 20.4)

20.31 (a) O que significa o termo *força eletromotriz*? (b) Qual é a definição de *volt*? (c) O que significa o termo *potencial da célula*?

20.32 (a) Qual eletrodo de uma célula voltaica — cátodo ou ânodo — corresponde à maior energia potencial para os elétrons? (b) Quais são as unidades para o potencial elétrico? De que maneira essa unidade se relaciona com a energia expressa em joules?

20.33 (a) Escreva a semirreação que ocorre em um eletrodo de hidrogênio em um meio aquoso ácido quando ele serve como cátodo de uma célula voltaica. (b) Escreva a semirreação que ocorre em um eletrodo de hidrogênio em um meio aquoso ácido quando ele serve como ânodo de uma célula voltaica. (c) O que é *padrão* em um eletrodo padrão de hidrogênio?

20.34 (a) Quais condições devem ser atendidas para um potencial de redução ser um *potencial padrão de redução*? (b) Qual é o potencial padrão de redução de um eletrodo padrão de hidrogênio? (c) Por que é impossível medir o potencial padrão da redução de uma semirreação individual?

20.35 Uma célula voltaica que usa a reação:

$$Tl^{3+}(aq) + 2\,Cr^{2+}(aq) \longrightarrow Tl^+(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq)$$

tem potencial padrão de célula medido de +1,19 V. (a) Escreva as duas reações das semicélulas. (b) Com base nos dados do Apêndice E, determine E°_{red} para a redução de $Tl^{3+}(aq)$ em $Tl^+(aq)$. (c) Faça o esboço da célula voltaica, marque o ânodo e o cátodo, e indique o sentido do fluxo de elétrons.

20.36 Uma célula voltaica que usa a reação:

$$PdCl_4^{2-}(aq) + Cd(s) \longrightarrow Pd(s) + 4\,Cl^-(aq) + Cd^{2+}(aq)$$

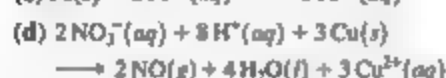
tem potencial padrão de célula medido de +1,03 V. **(a)** Escreva as duas reações das semicélulas. **(b)** Com base nos dados do Apêndice E, determine E°_{red} para a reação envolvendo Pd. **(c)** Faça o esboço da célula voltaica, marque o ânodo e o cátodo, e indique o sentido do fluxo de elétrons.

20.37 Com base nos potenciais padrão de redução (Apêndice E), calcule a fem padrão de cada uma das seguintes reações.

(a) $Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + I_2(s)$

(b) $Ni(s) + 2\,Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,Ce^{3+}(aq)$

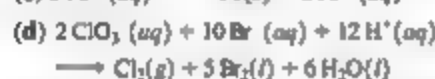
(c) $Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 3\,Fe^{2+}(aq)$

(d) $2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 3\,Cu(s) \longrightarrow 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) + 3\,Cu^{2+}(aq)$

20.38 Com base nos dados do Apêndice E, calcule a fem padrão de cada uma das seguintes reações.

(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,F^-(aq)$

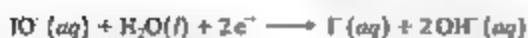
(b) $Cu^{2+}(aq) + Ca(s) \longrightarrow Cu(s) + Ca^{2+}(aq)$

(c) $3\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(aq)$

(d) $2\,ClO_3^-(aq) + 10\,Br^-(aq) + 12\,H^+(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 5\,Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$

20.39 Os potenciais padrão de redução das seguintes semirreações são dados no Apêndice E:

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$$
$$Cr^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(s)$$

(a) Determine qual combinação dessas reações de semicélulas leva à reação de célula com o maior potencial de célula positivo e calcule o valor. **(b)** Determine qual combinação dessas reações de semicélula leva à reação de célula com o potencial de célula menos positivo e calcule o valor.

20.40 Dadas as seguintes semirreações e os potenciais padrão de redução associados.

$$AuBr_4^-(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) + 4\,Br^-(aq) \quad E^\circ_{red} = -0{,}858\text{ V}$$
$$Eu^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Eu^{2+}(aq) \quad E^\circ_{red} = -0{,}43\text{ V}$$
$$IO^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow I^-(aq) + 2\,OH^-(aq) \quad E^\circ_{red} = +0{,}49\text{ V}$$

(a) Escreva a equação para a combinação dessas reações de semicélula que leva à maior fem positiva e calcule o valor. **(b)** Escreva a equação para a combinação de reações de semicélula que leva à fem menos positiva e calcule o valor.

20.41 Uma solução de $Cu(NO_3)_2$ 1 *M* é colocada em um béquer com uma lâmina de Cu metálico. Uma solução de $SnSO_4$ 1 *M* é colocada em um segundo béquer com uma lâmina de Sn metálico. Os dois recipientes são conectados por uma ponte salina, e os dois eletrodos metálicos são conectados por fios a um voltímetro. **(a)** Qual eletrodo funciona como ânodo e qual funciona como cátodo? **(b)** À medida que a reação da célula ocorre, qual eletrodo ganha massa e qual perde? **(c)** Escreva a equação para a reação completa da célula. **(d)** Qual é a fem gerada pela célula sob condições padrão?

20.42 Uma célula voltaica consiste em uma lâmina de cádmio metálico, em uma solução de $Cd(NO_3)_2$ em um béquer. Em outro béquer, um eletrodo de platina é imerso em uma solução de NaCl, com gás de Cl_2 borbulhando ao redor do eletrodo. Os dois recipientes são conectados por uma ponte salina. **(a)** Qual eletrodo funciona como ânodo e qual funciona como cátodo? **(b)** À medida que a reação da célula ocorre, o eletrodo de Cd ganha ou perde massa? **(c)** Escreva a equação para a reação completa da célula. **(d)** Qual é a fem gerada pela célula sob condições padrão?

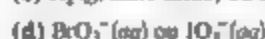
FORÇAS DE AGENTES OXIDANTES E REDUTORES (SEÇÃO 20.4)

20.43 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, utilize os dados do Apêndice E para escolher o agente redutor mais forte:

(a) $Fe(s)$ ou $Mg(s)$

(b) $Ca(s)$ ou $Al(s)$

(c) H_2 (*g*, meio ácido) ou $H_2S(g)$

(d) $BrO_3^-(aq)$ ou $IO_3^-(aq)$

20.44 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, utilize os dados do Apêndice E para escolher o agente oxidante mais forte:

(a) $Cl_2(g)$ ou $Br_2(l)$

(b) $Zn^{2+}(aq)$ ou $Cd^{2+}(aq)$

(c) $Cl^-(aq)$ ou $ClO_3^-(aq)$

(d) $H_2O_2(aq)$ ou $O_3(g)$

20.45 Com base nos dados do Apêndice E, determine se cada uma das seguintes substâncias pode atuar como um oxidante ou como um redutor: **(a)** $Cl_2(g)$; **(b)** MnO_4^-(*aq*, meio ácido); **(c)** $Ba(s)$; **(d)** $Zn(s)$.

20.46 Cada uma das seguintes substâncias pode atuar como um oxidante ou como um redutor? **(a)** $Ce^{3+}(aq)$; **(b)** $Ca(s)$; **(c)** $ClO_3^-(aq)$; **(d)** $N_2O_5(g)$?

20.47 (a) Admitindo condições padrão, organize as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes oxidantes em solução ácida: $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, Cu^{2+}, Cl_2, O_2. (b) Coloque as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes redutores em meio ácido: Zn, I^-, Sn^{2+}, H_2O_2, Al.

20.48 Com base nos dados do Apêndice E, (a) qual das seguintes espécies é o agente oxidante mais forte e qual é o mais fraco em meio ácido: Br_2, H_2O_2, Zn, $Cr_2O_7^{2-}$? (b) Qual das seguintes espécies é o agente redutor mais forte e qual é o mais fraco em meio ácido: F^-, Zn, $N_2H_5^+$, I_2, NO?

20.49 O potencial padrão de redução para a redução de $Eu^{3+}(aq)$ a $Eu^{2+}(aq)$ é −0,43 V. Com base no Apêndice E, qual das seguintes substâncias é capaz de reduzir $Eu^{3+}(aq)$ para $Eu^{2+}(aq)$ sob condições padrão: Al, Co, H_2O_2, $N_2H_5^+$, $H_2C_2O_4$?

20.50 O potencial padrão de redução para a redução de $RuO_4^-(aq)$ a $RuO_4^{2-}(aq)$ é +0,59 V. Com base no Apêndice E, qual das seguintes substâncias pode oxidar $RuO_4^{2-}(aq)$ para $RuO_4^-(aq)$ sob condições padrão: $Br_2(l)$, $BrO_3^-(aq)$, $Mn^{2+}(aq)$, $O_2(g)$, $Sn^{2+}(aq)$?

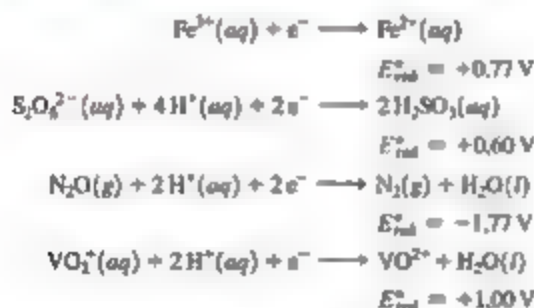
ENERGIA LIVRE E REAÇÕES REDOX (SEÇÃO 20.5)

20.51 Dadas as seguintes semirreações de redução:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ_{red} = +0,77\ V$$

$$S_2O_6^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2SO_3(aq) \qquad E^\circ_{red} = +0,60\ V$$

$$N_2O(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = -1,77\ V$$

$$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+} + H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +1,00\ V$$

(a) Escreva as equações químicas balanceadas para a oxidação de $Fe^{2+}(aq)$ por $S_2O_6^{2-}(aq)$, por $N_2O(aq)$ e por $VO_2^+(aq)$. (b) Calcule ΔG° para cada reação a 298 K. (c) Calcule a constante de equilíbrio K para cada reação a 298 K.

20.52 Para cada uma das seguintes reações, escreva uma equação balanceada e calcule a fem padrão, considerando ΔG° a 298 K e a constante de equilíbrio K a 298 K. (a) O íon iodeto aquoso é oxidado a $I_2(s)$ por $Hg_2^{2+}(aq)$. (b) Em ácido, o íon cobre(I) é oxidado a íon cobre(II) pelo íon nitrato. (c) Em meio básico, $Cr(OH)_3(s)$ é oxidado a $CrO_4^{2-}(aq)$ por $ClO^-(aq)$.

20.53 Se a constante de equilíbrio de uma reação redox de dois elétrons a 298 K é de $1,5 \times 10^{-4}$, calcule ΔG° e E°_{red} correspondentes.

20.54 Se a constante de equilíbrio de uma reação redox de um elétron a 298 K é de $8,7 \times 10^4$, calcule ΔG° e E°_{red} correspondentes.

20.55 Com base nos potenciais padrão de redução listados no Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 298 K:

(a) $Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s)$

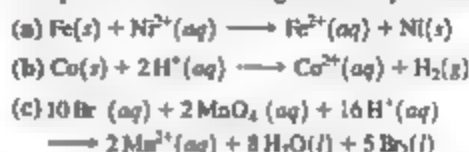
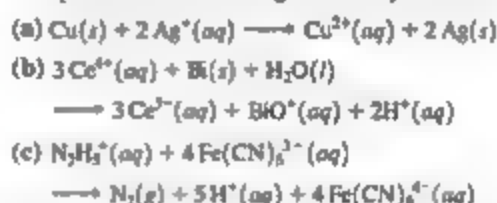
(b) $Co(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + H_2(g)$

(c) $10Br^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 5Br_2(l)$

20.56 Com base nos potenciais padrão de redução listados no Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 298 K:

(a) $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

(b) $3Ce^{4+}(aq) + Bi(s) + H_2O(l) \longrightarrow 3Ce^{3+}(aq) + BiO^+(aq) + 2H^+(aq)$

(c) $N_2H_5^+(aq) + 4Fe(CN)_6^{3-}(aq) \longrightarrow N_2(g) + 5H^+(aq) + 4Fe(CN)_6^{4-}(aq)$

20.57 Uma célula tem potencial de célula padrão de +0,177 V a 298 K. Qual é o valor da constante de equilíbrio da reação (a) se $n = 1$; (b) se $n = 2$; (c) se $n = 3$.

20.58 A 298 K, uma reação tem um potencial de célula padrão de +0,17 V. A constante de equilíbrio da reação é $5,5 \times 10^5$. Qual é o valor de n para a reação?

20.59 Uma célula voltaica é baseada na reação

$$Sn(s) + I_2(s) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

Sob condições normais, qual é o trabalho elétrico máximo, em joules, que a célula pode realizar se são consumidos 75,0 g de Sn?

20.60 Examine a célula voltaica ilustrada na Figura 20.5, que é baseada na reação de célula

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Sob condições normais, qual é o trabalho máximo elétrico, em joules, que a célula pode realizar se são formados 50,0 g de cobre?

FEM SOB CONDIÇÕES NÃO PADRÃO (SEÇÃO 20.6)

20.61 (a) Na equação de Nernst, qual é o valor numérico do quociente de reação, Q, sob condições padrão? (b) A equação de Nernst pode ser usada a outras temperaturas que não a ambiente?

20.62 (a) Uma célula voltaica é construída com todos os reagentes e produtos em seus estados padrão. A concentração dos reagentes aumenta, diminui ou não é alterada enquanto a célula opera?

(c) O que acontece à fem de uma célula se as concentrações dos produtos são aumentadas?

20.63 Qual é o efeito de cada uma das seguintes variações sobre fem da célula mostrada na Figura 20.9 que tem a reação geral $Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$? (a) A pressão do gás H_2 é aumentada na semicélula catódica. (b) O nitrato de zinco é adicionado à semicélula anódica. (c) O hidróxido de sódio é adicionado à semicélula catódica, reduzindo $[H^+]$. (d) A área do ânodo é duplicada.

20.64 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação:

$$Al(s) + 3\,Ag^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,Ag(s)$$

Qual é o efeito de cada uma das seguintes variações na fem da célula? (a) Diluir a solução da semicélula anódica mediante a adição de água. (b) O tamanho do eletrodo de alumínio é aumentado. (c) Uma solução de $AgNO_3$ é adicionada à semicélula catódica, aumentando a quantidade de Ag^+, sem alterar a sua concentração. (d) HCl é adicionado à solução de $AgNO_3$, precipitando um pouco de Ag^+ como AgCl.

20.65 Desenvolve-se uma célula voltaica que usa a seguinte reação e funciona a 298 K.

$$Zn(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Ni(s)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições padrão? (b) Qual é a fem dessa célula quando $[Ni^{2+}] = 3{,}00\ M$ e $[Zn^{2+}] = 0{,}100\ M$? (c) Qual é a fem dessa célula quando $[Ni^{2+}] = 0{,}200\ M$ e $[Zn^{2+}] = 0{,}900\ M$?

20.66 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação e opera a 298 K:

$$3\,Ce^{4+}(aq) + Cr(s) \longrightarrow 3\,Ce^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições padrão? (b) Qual é a fem dessa célula quando $[Ce^{4+}] = 3{,}0\ M$, $[Ce^{3+}] = 0{,}10\ M$ e $[Cr^{3+}] = 0{,}010\ M$? (c) Qual é a fem dessa célula quando $[Ce^{4+}] = 0{,}010\ M$, $[Ce^{3+}] = 2\ M$ e $[Cr^{3+}] = 1{,}5\ M$?

20.67 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação:

$$4\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições padrão? (b) Qual é a fem dessa célula quando $[Fe^{2+}] = 1{,}3\ M$, $[Fe^{3+}] = 0{,}010\ M$, $P_{O_2} = 0{,}50$ atm e o pH da solução na semicélula catódica é 3,50?

20.68 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação:

$$2\,Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições padrão? (b) Qual é a fem dessa célula quando $[Fe^{3+}] = 3{,}50\ M$, $P_{H_2} = 0{,}95$ atm, $[Fe^{2+}] = 0{,}0010\ M$ e o pH em ambas as semicélulas é 4,00?

20.69 Uma célula voltaica é construída com dois eletrodos Zn^{2+} – Zn. As duas semicélulas têm $[Zn^{2+}] = 1{,}8\ M$ e $[Zn^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-2}\ M$, respectivamente. (a) Qual eletrodo é o ânodo da célula? (b) Qual é a fem padrão da célula? (c) Qual é a fem da célula para as concentrações dadas? (d) Para cada eletrodo, determine se $[Zn^{2+}]$ vai aumentar, diminuir ou permanecer inalterado à medida que a célula funciona.

20.70 Uma célula voltaica é construída com dois eletrodos de cloreto de prata–prata, sendo cada um deles baseado na seguinte semirreação:

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

As duas semicélulas têm $[Cl^-] = 0{,}0150\ M$ e $[Cl^-] = 2{,}55\ M$, respectivamente. (a) Qual eletrodo é o cátodo da célula? (b) Qual é a fem padrão da célula? (c) Qual é a fem da célula para as concentrações dadas? (d) Para cada eletrodo, determine se $[Cl^-]$ vai aumentar, diminuir ou permanecer inalterado à medida que a célula funciona.

20.71 A célula na Figura 20.9 poderia ser usada para fornecer uma medida do pH no compartimento catódico. Calcule o pH da solução da semicélula catódica se a fem da célula a 298 K é medida como +0,684 V, quando $[Zn^{2+}] = 0{,}30\ M$ e $P_{H_2} = 0{,}90$ atm.

20.72 Uma célula voltaica é construída com base na seguinte reação:

$$Sn^{2+}(aq) + Pb(s) \longrightarrow Sn(s) + Pb^{2+}(aq)$$

(a) Se a concentração de Sn^{2+} na semicélula catódica é 1,00 M e a célula gera uma fem de +0,22 V, qual é a concentração de Pb^{2+} na semicélula anódica? (b) Se a semicélula anódica contém $[SO_4^{2-}] = 1{,}00\ M$ em equilíbrio com $PbSO_4(s)$, qual é o K_{ps} de $PbSO_4$?

BATERIAS E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (SEÇÃO 20.7)

20.73 Durante um período de descarga de uma pilha de chumbo–ácido, 402 g de Pb do ânodo são convertidos em $PbSO_4(s)$. (a) Qual massa de $PbO_2(s)$ é reduzida no cátodo nesse período? (b) Quantos coulombs de carga elétrica são transferidos de Pb para PbO_2?

20.74 Durante a descarga de uma pilha alcalina, 4,5 g de Zn são consumidos no ânodo. (a) Qual massa de MnO_2 é reduzida no cátodo durante essa descarga? (b) Quantos coulombs de carga elétrica são transferidos de Zn para MnO_2?

20.75 Marca-passos costumam utilizar baterias de "botão" de cromato de lítio e prata. A reação completa da célula é:

$$2\,Li(s) + Ag_2CrO_4(s) \longrightarrow Li_2CrO_4(s) + 2\,Ag(s)$$

(a) O lítio metálico, reagente em um dos eletrodos da bateria, é o ânodo ou o cátodo? **(b)** Escolha as duas semirreações do Apêndice E que *mais se aproximam* das reações que ocorrem na bateria. Qual fem padrão seria gerada pela célula voltaica com base nessas semirreações? **(c)** A bateria gera uma fem de +3,5 V. Como esse valor se aproxima do valor calculado no item (b)? **(d)** Calcule a fem que seria gerada à temperatura corporal, 37 °C. Como esse valor é comparado ao calculado no item (b)?

20.76 As pilhas secas de óxido de mercúrio são comumente usadas onde se necessita de uma descarga de tensão constante e longa vida útil, como em relógios e câmeras. As duas semirreações da célula que ocorrem na pilha são:

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l) + 2\,OH^-(aq)$$
$$Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$$

(a) Escreva a reação completa da célula. **(b)** O valor de $E°_{red}$ da reação do cátodo é +0,098 V. O potencial total da célula é +1,35 V. Ao supor que ambas as semicélulas operam sob condições padrão, qual é o potencial padrão de redução para a reação do ânodo? **(c)** Por que o potencial da reação do ânodo é diferente do que se poderia esperar caso a reação ocorresse em meio ácido?

20.77 **(a)** Suponha que uma pilha alcalina seja fabricada utilizando cádmio metálico em vez de zinco. Que efeito isso teria na fem da pilha? **(b)** Qual é a vantagem ambiental obtida pelo uso de baterias de níquel–hidreto metálico em vez das baterias de níquel–cádmio?

20.78 Em algumas aplicações, baterias de níquel–cádmio foram substituídas por outras de níquel–zinco. A reação geral da célula para essa bateria relativamente nova é:

$$2\,H_2O(l) + 2\,NiO(OH)(s) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + Zn(OH)_2(s)$$

(a) Qual é a semirreação do cátodo? **(b)** Qual é o ânodo? **(c)** Uma única célula de níquel–cádmio tem uma tensão de 1,30 V. Com base na diferença dos potenciais padrão de redução de Cd^{2+} e Zn^{2+}, uma bateria de níquel–zinco poderia produzir qual tensão? **(d)** Pode-se esperar que a densidade específica de energia de uma bateria de níquel–zinco seja maior ou menor do que a de uma bateria de níquel–cádmio?

20.79 Em uma bateria de íon-Li, a composição do cátodo é $LiCoO_2$ quando está completamente descarregada. Em carregamento, aproximadamente 50% dos íons Li^+ podem ser extraídos do cátodo e transportados para o ânodo de grafite, onde são intercalados entre as camadas. **(a)** Qual é a composição do cátodo quando a bateria está totalmente carregada? **(b)** Se o cátodo de $LiCoO_2$ tem massa de 10 g (quando totalmente descarregado), quantos coulombs de eletricidade podem ser fornecidos quando uma bateria carregada se descarrega completamente?

20.80 Baterias de íon-Li utilizadas em automóveis costumam usar um cátodo de $LiMn_2O_4$ no lugar do cátodo de $LiCoO_2$ encontrado na maioria das baterias de íon de lítio. **(a)** Calcule a percentagem de massa de lítio no material de cada eletrodo. **(b)** Qual material tem uma percentagem maior de lítio? Isso explicaria por que as baterias feitas com cátodos de $LiMn_2O_4$ fornecem menos energia quando ocorre a descarga? **(c)** Em uma bateria que utiliza um cátodo de $LiCoO_2$, aproximadamente 50% do lítio migra do cátodo para o ânodo durante o carregamento. Em uma bateria que utiliza um cátodo de $LiMn_2O_4$, qual fração do lítio em $LiMn_2O_4$ precisaria migrar para fora do cátodo para fornecer a mesma quantidade de lítio para o ânodo de grafite?

20.81 A célula a combustível de hidrogênio–oxigênio tem uma fem padrão de 1,23 V. Quais são as vantagens e as desvantagens de usar esse dispositivo como fonte de energia em comparação a uma pilha alcalina de 1,55 V?

20.82 **(a)** Qual é a diferença entre uma bateria e uma célula a combustível? **(b)** O "combustível" de uma célula a combustível pode ser um sólido? Justifique sua resposta.

CORROSÃO (SEÇÃO 20.8)

20.83 **(a)** Escreva as reações do ânodo e do cátodo que causam a corrosão do ferro metálico a ferro(II) aquoso. **(b)** Escreva as semirreações balanceadas envolvidas na oxidação ao ar de $Fe^{2+}(aq)$ para $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$.

20.84 **(a)** Com base nos potenciais padrão de redução, pode-se esperar que o cobre metálico se oxide sob condições padrão na presença de íons de oxigênio e hidrogênio? **(b)** Quando a Estátua da Liberdade foi reformada, espaçadores de teflon foram colocados entre a estrutura de ferro e o cobre metálico na superfície da estátua. Qual é o papel desempenhado por esses espaçadores?

20.85 (a) O magnésio metálico é usado como um ânodo de sacrifício para proteger tubulações subterrâneas contra a corrosão. Por que o magnésio é chamado de "ânodo de sacrifício"? (b) Consulte o Apêndice E e sugira de qual metal essa tubulação deveria ser feita para que o magnésio seja um ânodo de sacrifício apropriado.

20.86 Um objeto de ferro é revestido com uma camada de cobalto para protegê-lo contra a corrosão. O cobalto protege o ferro por proteção catódica? Justifique sua resposta.

20.87 Segundo um manual de encanamento, não se deve conectar um tubo de bronze diretamente a um tubo de aço galvanizado porque as reações eletroquímicas entre os dois metais causará corrosão. O manual recomenda o uso de um isolamento apropriado para conectá-los. O bronze é uma mistura de cobre e zinco. Qual(is) reação(ões) redox espontânea(s) pode(m) causar a corrosão? Justifique sua resposta com cálculos de fem padrão.

20.88 Segundo um manual de encanamento, não se deve conectar um tubo de bronze diretamente a um tubo de aço porque as reações eletroquímicas entre os dois metais causará corrosão. O manual recomenda o uso de um isolamento apropriado para conectá-los. Qual(is) reação(ões) redox espontânea(s) pode(m) causar corrosão? Justifique sua resposta com cálculos de fem padrão.

ELETRÓLISE (SEÇÃO 20.9)

20.89 (a) O que é *eletrólise*? (b) As reações de eletrólise são termodinamicamente espontâneas? Justifique sua resposta. (c) Qual processo ocorre no ânodo na eletrólise de NaCl fundido? (d) Por que sódio metálico não é obtido quando uma solução aquosa de NaCl passa por eletrólise?

20.90 (a) O que é uma *célula eletrolítica*? (b) O terminal negativo de uma fonte de tensão é conectado a um eletrodo de uma célula eletrolítica. O eletrodo é o ânodo ou o cátodo da célula? Justifique sua resposta. (c) A eletrólise da água é comumente realizada com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico adicionada à água. Qual é o papel do ácido sulfúrico? (d) Por que metais ativos como Al são obtidos por eletrólise de sais fundidos em vez de soluções aquosas?

20.91 (a) Uma solução de $Cr^{3+}(aq)$ é eletrolisada ao usar uma corrente de 7,60 A. Que massa de $Cr(s)$ é depositada após 2,00 dias? (b) Qual é a amperagem necessária para galvanizar 0,250 mol de Cr a partir de uma solução de Cr^{3+} em um período de 8,00 h?

20.92 O magnésio metálico pode ser obtido pela eletrólise de $MgCl_2$ fundido. (a) Qual massa de Mg é formada pela passagem de uma corrente de 4,55 A pelo $MgCl_2$ fundido por 4,50 dias? (b) Quantos minutos são necessários para galvanizar 25,00 g de Mg a partir de $MgCl_2$ fundido ao usar uma corrente de 3,50 A?

20.93 (a) Calcule a massa de Li formada pela eletrólise de LiCl fundido por uma corrente de $7{,}5 \times 10^4$ A circulando por um período de 24h. Suponha que a célula eletrolítica possua eficiência de 85%. (b) Qual é a tensão mínima necessária para realizar a reação?

20.94 O cálcio elementar é produzido pela eletrólise de $CaCl_2$ fundido. (a) Qual massa de cálcio pode ser produzida por esse processo se uma corrente de $7{,}5 \times 10^3$ A for aplicada por 48 h? Suponha que a célula eletrolítica possua eficiência de 68%. (b) Qual é a tensão mínima necessária para causar a eletrólise?

20.95 Ouro metálico é coletado abaixo do ânodo quando cobre metálico bruto é refinado por eletrólise. Explique esse comportamento.

20.96 O cobre bruto que é submetido a refino eletrolítico contém telúrio como uma impureza. O potencial padrão de redução entre o telúrio e a sua espécie comum de menor estado de oxidação, Te^{4+}, é

$$Te^{4+}(aq) + 4e^- \longrightarrow Te(s) \quad E^\circ_{red} = 0{,}57 \text{ V}$$

Com base nessa informação, descreva o destino provável das impurezas do telúrio durante o refino eletrolítico. As impurezas vão para o fundo do recipiente de refino, inalteradas, à medida que o cobre é oxidado, ou vão para a solução como íons? Se forem para a solução, elas são depositadas no cátodo?

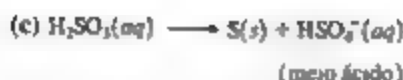
EXERCÍCIOS ADICIONAIS

20.97 Uma reação de *desproporcionamento* é uma reação de oxidação–redução em que a mesma substância é oxidada e reduzida. Complete e faça o balanceamento das seguintes reações de desproporcionamento:

(a) $Ni^+(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + Ni(s)$ (meio ácido)

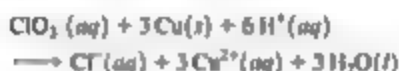
(b) $MnO_4^{2-}(aq) \longrightarrow MnO_4^-(aq) + MnO_2(s)$ (meio ácido)

(c) $H_2SO_3(aq) \longrightarrow S(s) + HSO_4^-(aq)$ (meio ácido)

(d) $Cl_2(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + ClO^-(aq)$ (meio básico)

20.98 Uma célula voltaica é comumente representada pela forma abreviada

ânodo | solução anódica || solução catódica | cátodo

A linha vertical dupla representa uma ponte salina ou uma barreira porosa. A linha vertical única representa uma mudança de fase, como de sólido para sólido. **(a)** Escreva as semirreações e a reação da célula geral representadas por Fe | Fe^{2+} || Ag^+ | Ag; faça um esboço da célula. **(b)** Escreva as semirreações e a reação da célula geral representadas por Zn | Zn^{2+} || H^+ | H_2; faça um esboço da célula. **(c)** Utilizando a notação que acabamos de descrever, represente uma célula com base na seguinte reação:

$$ClO_3^-(aq) + 3\,Cu(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + 3\,Cu^{2+}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Usa-se Pt como um eletrodo inerte em contato com ClO_3^- e Cl. Desenhe a célula.

20.99 Determine se as seguintes reações serão espontâneas em meio ácido sob condições padrão: **(a)** oxidação de Sn em Sn^{2+} por I_2 (para formar I^-); **(b)** redução de Ni^{2+} para Ni por I^- (para formar I_2); **(c)** redução de Ce^{4+} em Ce^{3+} por H_2O_2; **(d)** redução de Cu^{2+} em Cu por Sn^{2+} (para formar Sn^{4+}).

[20.100] O ouro existe em dois estados de oxidação positivos comuns, +1 e +3. Os potenciais padrão de redução para esses estados de oxidação são:

$$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s) \quad E^\circ_{red} = +1{,}69\ V$$
$$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s) \quad E^\circ_{red} = +1{,}50\ V$$

(a) Pode-se usar esses dados para explicar por que o ouro não se oxida no ar? **(b)** Sugira várias substâncias que devem ser agentes oxidantes fortes o suficiente para oxidar ouro metálico. **(c)** Garimpeiros obtêm ouro mergulhando minérios que contêm ouro em uma solução aquosa de cianeto de sódio. Um complexo muito solúvel de íon de ouro forma-se na solução aquosa por causa da reação redox

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(aq) + 2\,H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow 4\,Na[Au(CN)_2](aq) + 4\,NaOH(aq)$$

O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido nessa reação? **(d)** A seguir, os garimpeiros reagem à solução do produto de base aquosa do item (c) com pó de Zn para obter ouro. Escreva uma reação redox balanceada para esse processo. O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido?

20.101 Uma célula voltaica é construída a partir de uma semicélula de $Ni^{2+}(aq)$ – $Ni(s)$ e de uma semicélula de $Ag^+(aq)$ – $Ag(s)$. A concentração inicial de $Ni^{2+}(aq)$ na semicélula de Ni^{2+} – Ni é $[Ni^{2+}] = 0{,}0100\ M$. A tensão inicial da célula é +1,12 V. **(a)** Com base nas informações da Tabela 20.1, calcule a fem padrão dessa célula voltaica. **(b)** A concentração de $Ni^{2+}(aq)$ aumenta ou diminui à medida que a célula funciona? **(c)** Qual é a concentração inicial de $Ag^+(aq)$ na semicélula Ag^+ – Ag?

[20.102] Uma célula voltaica é construída utilizando as seguintes reações de semicélula:

$$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$$

A célula opera a 298 K com $[Cu^+] = 2{,}5\ M$ e $[I^-] = 3{,}5\ M$. **(a)** Determine *E* para a célula nessas concentrações. **(b)** Qual eletrodo é o ânodo da célula? **(c)** A resposta ao item (b) seria igual se a célula operasse sob condições padrão? **(d)** Se $[Cu^+]$ fosse igual a 0,15 *M*, qual deverá ser a concentração de I^- para que a célula tenha potencial igual a zero?

20.103 Com base nos dados do Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio para o desproporcionamento do íon cobre(I) em temperatura ambiente:

$$2\,Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

20.104 **(a)** Escreva as reações para a descarga e a carga de uma bateria recarregável de níquel–cádmio (nicad). **(b)** Com base nos seguintes potenciais de redução, calcule a fem padrão da célula:

$$Cd(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \quad E^\circ_{red} = -0{,}76\ V$$
$$NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq) \quad E^\circ_{red} = +0{,}49\ V$$

(c) Uma célula voltaica de nicad comum gera fem de +1,30 V. Por que há uma diferença entre esse valor e aquele calculado no item (b)? **(d)** Calcule a constante de equilíbrio para a reação geral de nicad com base nesse valor de fem comum.

20.105 A capacidade de baterias como a pilha alcalina AA comum é expressa em unidades de miliampères-hora (mAh). Uma pilha alcalina AA produz uma capacidade nominal de 2.850 mAh. **(a)** Qual quantidade de interesse

para o consumidor está sendo expressa pelas unidades de mAh? (b) A tensão inicial de uma pilha alcalina é 1,55 V. A tensão diminui durante a descarga e é 0,80 V quando a bateria forneceu sua capacidade nominal. Se assumirmos que a tensão diminui linearmente à medida que a corrente é retirada, estime o trabalho elétrico total máximo que a bateria poderia realizar durante a descarga.

20.106 Se fosse aplicar um pequeno potencial a um navio de aço em repouso na água como forma de inibir a corrosão, você aplicaria uma carga negativa ou positiva? Justifique sua resposta.

[20.107] (a) Quantos coulombs são necessários para depositar uma camada de cromo metálico de 0,25mm de espessura em um para-choque de automóvel com área total de 0,32m^2 a partir de uma solução contendo CrO_4^{2-}? A densidade do cromo metálico é 7,20 g/cm^3. (b) Qual é o fluxo de corrente necessário para essa eletrodeposição se o para-choque for laminado por 10,0 s? (c) Se a fonte externa tem fem de +6,0 V e a célula eletrolítica apresenta 65% de eficiência, qual é a potência elétrica gasta na eletrodeposição do para-choque?

20.108 O magnésio é obtido por eletrólise de $MgCl_2$ fundido. (a) Por que uma solução aquosa de $MgCl_2$ não é usada na eletrólise? (b) Várias células são ligadas em paralelo por barras de cobre muito grandes, que transportam corrente para as células. Assumindo que as células tenham eficiência de 96% na produção dos produtos desejados por eletrólise, qual massa de Mg é formada pela passagem de uma corrente de 97.000 A em um período de 24 h?

20.109 Calcule a quantidade de quilowatts-horas de eletricidade necessária para produzir 1,0 × 10^3 kg (1 tonelada métrica) de alumínio por eletrólise de Al^{3+} se a tensão aplicada é de 4,50 V e a eficiência do processo é de 45%.

20.110 Há alguns anos, surgiu uma proposta singular para resgatar o *Titanic*. O plano envolvia colocar plataformas flutuantes no navio, usando uma embarcação do tipo submarino, controlada da superfície. As plataformas conteriam cátodos e seriam preenchidas com gás hidrogênio, formado por eletrólise da água. Foi estimado que seriam necessários aproximadamente 7 × 10^8 mols de H_2 para gerar a flutuabilidade para levantar o navio (*J. Chem. Educ.*, 1973, vol. 50, 61). (a) Quantos coulombs de carga elétrica seriam necessários? (b) Qual será a tensão mínima necessária para gerar H_2 e O_2 se a pressão dos gases na profundidade dos destroços (2 milhas) for 300 atm? (c) Qual é o custo mínimo da energia elétrica exigida para gerar H_2 necessário se o custo da eletricidade for 85 centavos de dólar por quilowatt-hora para gerar no local?

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

20.111 O processo de Haber é a principal rota industrial para converter nitrogênio em amônia:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

(a) O que está sendo oxidado e o que está sendo reduzido? (b) Utilizando os dados termodinâmicos fornecidos no Apêndice C, calcule a constante de equilíbrio durante o processo à temperatura ambiente. (c) Calcule a fem padrão do processo de Haber à temperatura ambiente.

[20.112] Em uma célula galvânica, o cátodo é uma semicélula de Ag^+ (1,00 *M*)/Ag(*s*). O ânodo é um eletrodo padrão de hidrogênio imerso em uma solução tampão, que contém 0,10 *M* de ácido benzoico (C_6H_5COOH) e 0,050 *M* de benzoato de sódio ($C_6H_5COO^-Na^+$). A tensão medida na célula é 1,030 V. Qual é o pK_a do ácido benzoico?

20.113 Considere a oxidação geral de uma espécie A em solução: $A \longrightarrow A^+ + e^-$. Às vezes, o termo *potencial de oxidação* é usado para descrever a facilidade com que a espécie A é oxidada — quanto mais fácil for para uma espécie oxidar, maior será o seu potencial de oxidação. (a) Qual é a relação entre potencial padrão de oxidação de A e potencial padrão de redução de A^+? (b) Qual dos metais listados na Tabela 4.5 tem potencial padrão de oxidação mais alto? E qual tem o mais baixo? (c) Para uma série de substâncias, a tendência no potencial de oxidação costuma estar relacionada à tendência na primeira energia de ionização. Explique por que essa relação faz sentido.

20.114 Uma célula voltaica é baseada nas semirreações $Ag^+(aq)/Ag(s)$ e $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$. (a) Qual é a fem padrão da célula? (b) Qual reação ocorre no cátodo e qual ocorre no ânodo? (c) Use os valores de $S°$ do Apêndice C e a relação entre o potencial da célula e a variação de energia livre para determinar se o potencial padrão

da célula aumenta ou diminui quando a temperatura é elevada acima de 25 °C.

20.115 O gás hidrogênio tem o potencial de um combustível limpo na reação com oxigênio. A reação relevante é:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Considere duas maneiras possíveis de utilizar essa reação como uma fonte de energia elétrica: (i) Os gases hidrogênio e oxigênio são queimados e usados para impulsionar um gerador, assim como o carvão é utilizado atualmente na indústria de energia elétrica; (ii) os gases hidrogênio e oxigênio são usados para gerar eletricidade diretamente, utilizando células a combustível que operam a 85 °C. (a) Com base nos dados do Apêndice C, calcule $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação. Vamos supor que esses valores não variem apreciavelmente com a temperatura. (b) Com base nos valores do item (a), qual é a tendência que você esperaria para a ordem de grandeza de ΔG para a reação à medida que a temperatura aumenta? (c) Qual é o significado da variação na ordem de grandeza de ΔG com a temperatura em relação à utilidade do hidrogênio como um combustível? (d) Com base nessa análise, seria mais eficiente usar o método de combustão ou o método de célula a combustível para gerar energia elétrica a partir do hidrogênio?

20.116 O citocromo, uma molécula complicada que representaremos como $CyFe^{2+}$, reage com o ar que respiramos para fornecer energia necessária para sintetizar trifosfato de adenosina (ATP). O corpo usa ATP como fonte de energia para promover outras reações (Seção 19.7). A um pH de 7,0, os seguintes potenciais de redução referem-se a essa oxidação de $CyFe^{2+}$:

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E°_{red} = +0{,}82\ V$$

$$CyFe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow CyFe^{2+}(aq) \qquad E°_{red} = +0{,}22\ V$$

(a) Qual é ΔG para a oxidação de $CyFe^{2+}$ pelo ar? (b) Se a síntese de 1,00 mol de ATP a partir do difosfato de adenosina (ADP) requer um ΔG de 37,7 kJ, qual é a quantidade de matéria de ATP sintetizada por mol de O_2?

[20.117] O potencial padrão para a redução de AgSCN(s) é +0,0895 V.

$$AgSCN(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + SCN^-(aq)$$

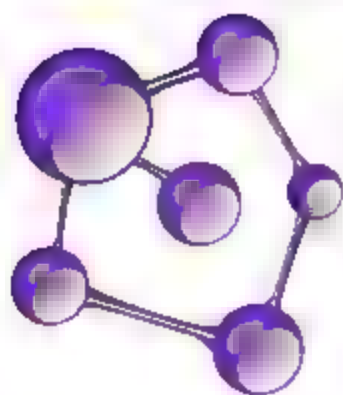
Com base nesse valor e no potencial de eletrodo para $Ag^+(aq)$, calcule K_{ps} para AgSCN.

[20.118] O valor de K_{ps} para PbS(s) é $8{,}0 \times 10^{-28}$. Usando esse valor com um potencial de eletrodo do Apêndice E, determine o valor do potencial padrão de redução para a reação:

$$PbS(s) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + S^{2-}(aq)$$

20.119 Um estudante desenvolveu um amperímetro (dispositivo que mede a corrente elétrica), baseado na eletrólise da água em gases hidrogênio e oxigênio. Quando uma corrente elétrica de valor desconhecido passa pelo dispositivo por 2,00 min, são coletados 12,3 mL de água saturada com $H_2(g)$. A temperatura do sistema é 25,5 °C, e a pressão atmosférica é 768 torr. Qual é o valor da corrente em A?

ELABORE UM EXPERIMENTO

Você deve construir uma célula voltaica que simule uma pilha alcalina, fornecendo uma saída de 1,50 V no início de sua descarga. Quando pronta, sua célula voltaica será usada para alimentar um dispositivo externo que exige uma corrente constante de 0,50 ampères por 2,0 horas. São fornecidas as seguintes fontes: eletrodos de cada metal de transição do manganês para o zinco, os sais de cloreto dos íons de metais de transição +2 de Mn^{2+} para Zn^{2+} ($MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ e $ZnCl_2$), dois béqueres de 100 mL, uma ponte salina, um voltímetro e fios para fazer ligações elétricas entre os eletrodos e o voltímetro. (a) Desenhe sua célula voltaica marcando o metal utilizado para cada um dos eletrodos, bem como o tipo e a concentração das soluções em que cada eletrodo está imerso. Certifique-se de descrever quantos gramas de sal são dissolvidos e o volume total de solução em cada recipiente. (b) Quais serão as concentrações do íon de metal de transição em cada solução no fim da descarga de 2h? (c) Qual tensão a célula vai registar no final da descarga? (d) Quanto tempo sua célula opera antes de se esgotar porque o reagente foi completamente consumido em uma das semicélulas? Assuma que a corrente permanece constante durante a descarga.

21

QUÍMICA NUCLEAR

A energia química que abordamos até aqui tem origem na formação e na quebra das ligações químicas, resultado da interação de elétrons entre os átomos. Quando as ligações químicas são formadas ou quebradas, o modo no qual os átomos estão associados varia, mas o número de átomos de cada tipo é igual em ambos os lados da equação química. De fato, para todas as reações químicas que estudamos até agora, os átomos não são nem criados nem destruídos. Neste capítulo, vamos examinar um tipo muito diferente de transformação química: as reações em que os núcleos dos átomos sofrem modificações, alterando assim a identidade dos átomos envolvidos.

As transformações de núcleos atômicos, chamadas de **reações nucleares**, podem envolver uma imensa variação de energia — bem maior do que a associada à formação ou à quebra das ligações. A energia das estrelas, como o Sol, e a gerada por usinas nucleares representam exemplos da tremenda quantidade de energia liberada nas reações nucleares. A foto de abertura deste capítulo mostra uma pastilha de dióxido de plutônio-238, exemplo de um isótopo instável que passa por um processo espontâneo, denominado de *decaimento nuclear*. A irradiação da pastilha resulta da quantidade significativa de calor gerado pelo decaimento nuclear do plutônio-238. Esse calor é utilizado para gerar eletricidade em veículos espaciais que utilizam um dispositivo chamado *gerador termoelétrico de radioisótopos* (RTG - *radioisotope thermoelectric generator*). Por exemplo, toda a eletricidade usada na sonda robô Curiosity, que atualmente explora a superfície de Marte, é gerada por um RTG de 4,8 kg de dióxido de plutônio-238. Após o decaimento nuclear, os átomos de plutônio transformaram-se em outro elemento — visto que o número de prótons e nêutrons no núcleo geralmente muda durante um decaimento nuclear, a identidade do átomo também é alterada.

As reações nucleares servem para gerar eletricidade na Terra e no espaço. Cerca de 13% da eletricidade gerada no mundo inteiro vem de usinas nucleares, embora o percentual varie de um país para outro, como mostra a **Figura 21.1**.

O uso de energia nuclear para geração de energia e o descarte de resíduos nucleares produzidos pelas usinas, bem como as preocupações em relação ao armamento nuclear, são questões controversas do ponto de vista político e social. Portanto, é indispensável que, como cidadãos afetados por essas questões, tenhamos algum conhecimento sobre as reações nucleares e os usos de substâncias radioativas.

O QUE VEREMOS

21.1 | Radioatividade e equações nucleares começaremos estudando como descrever reações nucleares por meio de equações análogas às equações químicas, nas quais as cargas nucleares e as massas dos reagentes e produtos estão balanceadas. Veremos que o decaimento de núcleos radioativos ocorre mais frequentemente pela emissão de radiação *alfa*, *beta* ou *gama*.

21.2 | Padrões de estabilidade nuclear Veremos que a estabilidade nuclear é geralmente determinada pela *razão nêutron–próton*. Para núcleos estáveis, essa razão aumenta conforme aumenta o número atômico. Todos os núcleos com 84 ou mais prótons são radioativos. Núcleos pesados ganham estabilidade por uma série de desintegrações, levando a núcleos estáveis.

21.3 | Transmutações nucleares Exploraremos as *transmutações nucleares*, ou seja, reações nucleares induzidas pelo bombardeamento de um núcleo por um nêutron ou uma partícula carregada acelerada.

21.4 | Velocidades de decaimento radioativo Aprenderemos que os decaimentos radioativos são processos cinéticos de primeira ordem, que exibem meias-vidas características. As velocidades de decaimento radioativo podem ser usadas para determinar a idade de artefatos e formações geológicas antigas.

21.5 | Detecção de radiações Veremos que a radiação emitida por uma substância radioativa pode ser detectada por uma variedade de dispositivos, como dosímetros, contadores Geiger e contadores de cintilação.

21.6 | Variações de energia em reações nucleares Aprenderemos que as variações de energia nas reações nucleares estão relacionadas às variações de massa por meio da equação de Einstein, $E = mc^2$. A *energia de coesão nuclear* representa a diferença entre a massa do núcleo e a soma das massas de seus nucleons.

21.7 | Energia nuclear: fissão Exploraremos a *fissão nuclear*, na qual um núcleo pesado é dividido para formar dois ou mais núcleos de produto. A fissão nuclear representa a fonte de energia das usinas de energia nuclear, e estudaremos os princípios operacionais dessas usinas.

21.8 | Energia nuclear: fusão Veremos que em uma *fusão nuclear* dois núcleos leves se fundem para formar um núcleo mais pesado e estável.

21.9 | Radiação no meio ambiente e nos sistemas vivos Descobriremos que radioisótopos de ocorrência natural banham nosso planeta — e a nós mesmos — com baixos níveis de radiação. A radiação emitida nas reações nucleares pode provocar danos às células de organismos vivos, mas também possuem aplicações diagnósticas e terapêuticas.

PASTILHA DE DIÓXIDO DE PLUTÔNIO-238, que gera calor e luz a partir do seu decaimento radioativo. Pastilhas como essas são usadas em geradores termoelétricos de radioisótopos (RTG) para produzir eletricidade em veículos espaciais.

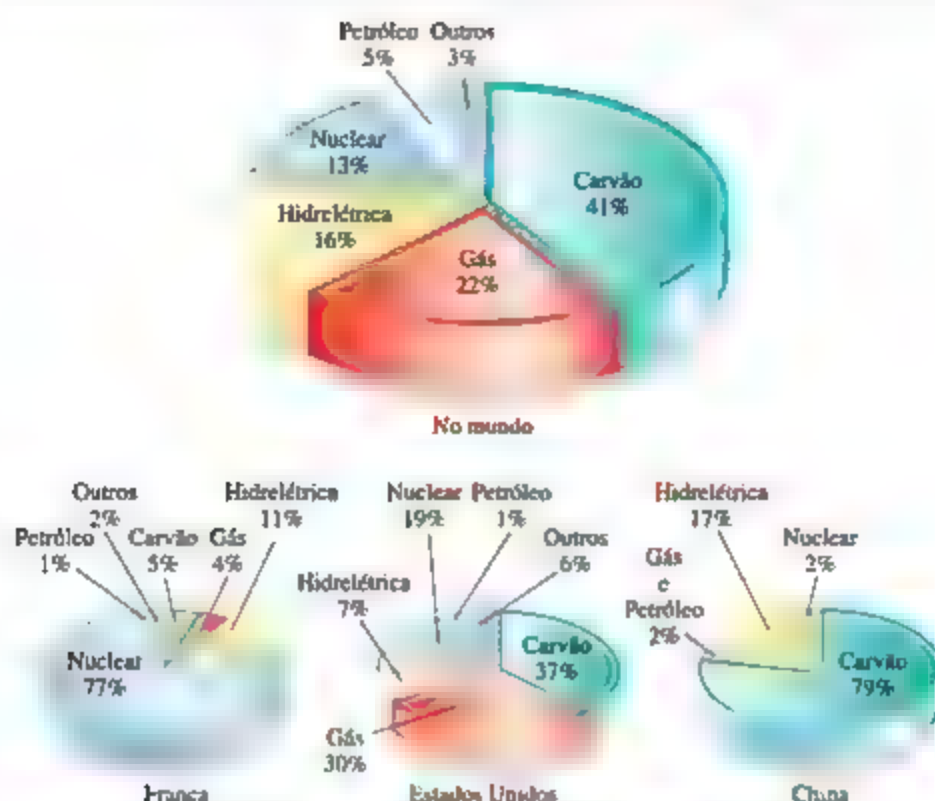



Figura 21.1 Fontes de geração de eletricidade em todo o mundo e para alguns países.
(**Fontes:** U.S. Energy Information Administration e International Energy Agency, dados de 2010–2012)

A *química nuclear* é o estudo das reações nucleares, com ênfase em seus usos e efeitos sobre os sistemas biológicos. A química nuclear afeta nossas vidas de muitas maneiras, particularmente nas aplicações energéticas e médicas. A radioatividade também é utilizada para ajudar a determinar os mecanismos das reações químicas, traçar o movimento dos átomos em sistemas biológicos e no meio ambiente, e datar artefatos históricos. Diferentes isótopos de um mesmo elemento podem passar por uma grande variedade de reações nucleares, e um dos objetivos deste capítulo é obter uma compreensão mais profunda sobre as diferenças entre os vários isótopos radioativos e o modo como passam por decaimento e outras transformações nucleares.

21.1 | RADIOATIVIDADE E EQUAÇÕES NUCLEARES

Para entender as reações nucleares, devemos rever e desenvolver algumas ideias introduzidas na Seção 2.3. Em primeiro lugar, lembramos que dois tipos de partículas subatômicas estão localizados no núcleo: os *prótons* e os *nêutrons*. Vamos nos referir a essas partículas como **núcleons**. Lembramos também que todos os átomos de determinado elemento apresentam o mesmo número de prótons: o *número atômico do elemento*. Entretanto, os átomos de um elemento podem ter diferentes números de nêutrons, podendo apresentar diferentes *números de massa*, que representa o número total de núcleons no núcleo. Os átomos com o mesmo número atômico, mas com diferentes números de massa, são conhecidos como *isótopos*.

Os vários isótopos de um elemento são diferenciados por seus números de massa. Por exemplo, os três isótopos naturais do urânio são urânio-234, urânio-235 e urânio-238, em que os sufixos numéricos representam os números de massa. Esses isótopos também são escritos como ${}^{234}_{92}U$, ${}^{235}_{92}U$ e ${}^{238}_{92}U$, em que o índice superior é o número de massa e o inferior, o número atômico.*

Os vários isótopos de um elemento têm diferentes abundâncias naturais. Por exemplo, 99,3% do urânio natural é urânio-238, 0,7% é urânio-235 e apenas um traço é urânio-234. Os diferentes isótopos de um elemento também exibem diferenças nas suas estabilidades. Na realidade, as propriedades nucleares de qualquer isótopo em particular dependem do número de prótons e nêutrons no seu núcleo.

Um *nuclídeo* representa um núcleo com um número específico de prótons e nêutrons. Os nuclídeos radioativos são chamados de **radionuclídeos**, e os átomos que contêm esses núcleos são os **radioisótopos**.

* Como vimos na Seção 2.3, não é comum escrever o número atômico de um isótopo de maneira explícita, porque o símbolo do elemento é específico para o número atômico. Ao estudar química nuclear, no entanto, incluir o número atômico costuma ser útil para manter o controle das variações no núcleo.

EQUAÇÕES NUCLEARES

A maioria dos núcleos encontrados na natureza é estável e permanece indefinidamente intacta. Entretanto, os radionuclídeos são instáveis e emitem partículas e radiação eletromagnética de maneira espontânea. A emissão de radiação é uma das maneiras de transformar um núcleo instável em outro mais estável e menos energético. A radiação emitida transporta a energia excedente. Por exemplo, o urânio-238 é radioativo e passa por uma reação nuclear em que são emitidos núcleos de hélio-4. Essas partículas de hélio-4 são conhecidas como **partículas alfa** (α), e um feixe delas é chamado de *radiação alfa*. Quando o núcleo de $^{238}_{92}U$ perde uma partícula alfa, o fragmento restante tem número atômico 90 e número de massa 234. O elemento com número atômico 90 é o Th, tório. Assim, os produtos da decomposição de urânio-238 são uma partícula alfa e um núcleo de tório-234. Representamos essa reação pela seguinte *equação nuclear*:

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \qquad [21.1]$$

Quando um núcleo se decompõe espontaneamente dessa maneira, dizemos que ele decaiu ou sofreu *decaimento radioativo*. Como a partícula alfa está envolvida nessa reação, os cientistas também descrevem o processo como **decaimento alfa**.

Reflita

Qual variação ocorre no número de massa de um núcleo quando ocorre a emissão de uma partícula alfa?

Na Equação 21.1, a soma dos números de massa é igual em ambos os lados da equação (238 = 234 + 4). De modo semelhante, a soma dos números atômicos em ambos os lados da equação é (92 = 90 + 2). Os números de massa e os números atômicos devem estar balanceados em todas as equações nucleares.

As propriedades radioativas dos núcleos são basicamente independentes do estado químico do átomo (elemento ou composto). Portanto, ao escrever as equações nucleares, a forma química do átomo no qual o núcleo está localizado não nos interessa.

TIPOS DE DECAIMENTO RADIOATIVO

Os três tipos mais comuns de radiação liberada quando ocorre o decaimento de um radionuclídeo são alfa (α), beta (β) e gama (γ) (Seção 2.2). A **Tabela 21.1** resume algumas propriedades importantes desses tipos de radiação. Como acabamos de abordar, a radiação alfa consiste em um feixe de núcleos de hélio-4 conhecidos como partículas alfa, representados como $^{4}_{2}He$ ou simplesmente α.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.1

Determinação do produto de uma reação nuclear

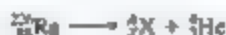
Qual produto é formado quando o rádio-226 sofre decaimento alfa?

SOLUÇÃO

Analise Deve-se determinar o núcleo que resulta quando o rádio-226 perde uma partícula alfa.

Planeje A melhor maneira de fazer isso é escrever uma reação nuclear balanceada para o processo.

Resolva A tabela periódica mostra que o rádio tem número atômico 88. O símbolo químico completo do rádio-226 é, portanto, $^{226}_{88}Ra$. Uma partícula alfa é um núcleo de hélio-4; logo, seu símbolo é $^{4}_{2}He$. A partícula alfa é um produto da reação nuclear e, portanto, a equação tem a seguinte forma:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + {}^{4}_{2}He$$

em que A é o número de massa do núcleo do produto e Z, seu número atômico. Os números de massa e atômicos devem ser balanceados, de modo que

$$226 = A + 4$$

e

$$88 = Z + 2$$

Consequentemente,

$$A = 222 \text{ e } Z = 86$$

Mais uma vez, com base na tabela periódica, o elemento com $Z = 86$ é o radônio (Rn). Assim, o produto é $^{222}_{86}Rn$, e a equação nuclear é:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

Para praticar: exercício 1

O plutônio-238 mostrado na foto de abertura do capítulo sofre decaimento alfa. Qual é o produto formado quando ocorre o decaimento desse radionuclídeo?

(a) Plutônio-234 (b) Urânio-234 (c) Urânio-238 (d) Tório-236 (e) Netúnio-237

Para praticar: exercício 2

Qual elemento sofre decaimento alfa para formar chumbo-208?

Tabela 21.1 Propriedades da radiação alfa, beta e gama.

	Tipo de radiação		
Propriedade	α	β	γ
Carga	2+	1−	0
Massa	$6{,}64 \times 10^{-24}$ g	$9{,}11 \times 10^{-28}$ g	0
Poder de penetração relativo	1	100	10.000
Natureza da radiação	Núcleos $^{4}_{2}He$	Elétrons	Fótons de alta energia

A *radiação beta* consiste em feixes de **partículas beta (β)**, que são elétrons com alta velocidade emitidos por um núcleo instável. Essas partículas são representadas nas equações nucleares pelo símbolo $^{0}_{-1}e$ ou mais comumente por β^-. O índice superior 0 indica que a massa do elétron é extremamente pequena se comparada à de um núcleon. O índice inferior −1 representa a carga negativa da partícula, contrária à do próton.

O iodo-131 é um isótopo que sofre decaimento por **emissão beta**:

$$^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e \qquad [21.2]$$

A partir dessa equação, pode-se verificar que o decaimento beta faz com que o número atômico aumente de 53 para 54, significando que um próton foi criado. Assim, a emissão beta é equivalente à conversão de um nêutron ($^{1}_{0}n$ ou simplesmente *n*) em um próton ($^{1}_{1}H$ ou simplesmente p).

$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{0}_{-1}e \quad \text{ou} \quad n \longrightarrow p + \beta^- \qquad [21.3]$$

Não devemos pensar que um núcleo é composto de elétrons só porque uma dessas partículas é ejetada dele em um decaimento beta, da mesma forma que não consideramos que um palito de fósforo é composto de faíscas simplesmente porque ele as produz quando riscado. O elétron da partícula beta passa a existir somente quando o núcleo sofre uma reação nuclear. Além disso, a velocidade da partícula beta é alta o suficiente para não acabar em um orbital do átomo sujeito ao decaimento.

A **radiação gama** (γ) (ou raios gama) consiste em fótons de alta energia, isto é, radiação eletromagnética de comprimento de onda muito curto. Sua emissão não provoca alteração nem no número atômico nem na massa atômica do núcleo, e é representada como $^{0}_{0}\gamma$ ou simplesmente por γ. Geralmente, a radiação gama acompanha outra emissão radioativa, pois representa a energia perdida quando, em uma reação nuclear, os núcleons se reorganizam em arranjos mais estáveis. É comum não mostrar os raios gama quando escrevemos as equações nucleares.

Os dois outros tipos de decaimento radioativo são a emissão de pósitron e a captura de elétron. Um **pósitron**, $^{0}_{+1}e$, ou simplesmente β^+, é uma partícula com massa igual à de um elétron (logo, usamos a letra e um índice superior 0 para a massa), mas uma carga oposta (representada pelo índice inferior +1).*

O isótopo carbono-11 decai por **emissão de pósitron**:

$$^{11}_{6}C \longrightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{+1}e \qquad [21.4]$$

A emissão de pósitron faz com que o número atômico do reagente nessa equação caia de 6 para 5. De modo geral, a emissão de um pósitron tem o efeito de converter um próton em um nêutron, reduzindo o número atômico do núcleo em 1, sem alterar o número da massa.

$$^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e \quad \text{ou} \quad p \longrightarrow n + \beta^+ \qquad [21.5]$$

A **captura de elétron** ocorre quando o núcleo captura um elétron da nuvem eletrônica ao seu redor, como no seguinte decaimento do rubídio-81

$$^{81}_{37}Rb + {}^{0}_{-1}e\,(\text{elétron do orbital}) \longrightarrow {}^{81}_{36}Kr \qquad [21.6]$$

Uma vez que o elétron é consumido em vez de ser formado no processo, ele aparece na equação no lado dos reagentes. A captura de elétron, como a emissão de pósitron, converte um próton em um nêutron:

$$^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{1}_{0}n \qquad [21.7]$$

A **Tabela 21.2** resume os símbolos usados para representar as partículas que costumam ser encontradas nas reações nucleares. Os vários tipos de decaimento radioativo estão resumidos na **Tabela 21.3**.

Reflita

Quais partículas na Tabela 21.2 não resultam em nenhuma variação na carga nuclear quando emitidas em decaimento nuclear?

* O pósitron tem vida muito curta porque é aniquilado ao colidir com um elétron, produzindo raios gama: $^{0}_{+1}e + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow 2\,{}^{0}_{0}\gamma$

Tabela 21.2 Partículas encontradas em reações nucleares.

Partícula	Símbolo
Nêutron	${}^{1}_{0}n$ ou n
Próton	${}^{1}_{1}H$ ou p
Elétron	${}^{0}_{-1}e$
Partícula alfa	${}^{4}_{2}He$ ou α
Partícula beta	${}^{0}_{-1}e$ ou β^-
Pósitron	${}^{0}_{1}e$ ou β^+

Tabela 21.3 Tipos de decaimento radioativo.

Tipo	Equação nuclear	Variação no número atômico	Variação no número de massa
Decaimento alfa	${}^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He$	−2	−4
Emissão beta	${}^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + {}^{0}_{-1}e$	+1	Não muda
Emissão de pósitron	${}^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + {}^{0}_{1}e$	−1	Não muda
Captura de elétrons*	${}^{A}_{Z}X + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y$	−1	Não muda

*O elétron capturado vem da nuvem eletrônica que circunda o núcleo.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.2

Escrevendo equações nucleares

Escreva as equações nucleares para os seguintes processos: (a) mercúrio-201 sofre captura de elétron; (b) tório-231 decai para formar protactínio-231.

SOLUÇÃO

Analise Devemos escrever as equações nucleares balanceadas em que as massas e as cargas dos reagentes e produtos são iguais.

Planeje Podemos começar escrevendo os símbolos químicos completos para os núcleos e para as partículas do decaimento dadas no problema.

Resolva

(a) A informação dada na questão pode ser resumida como:

$${}^{201}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{A}_{Z}X$$

Os números de massa devem ter soma igual em ambos os lados da equação:

$$201 + 0 = A$$

Portanto, o núcleo do produto deve ter um número de massa de 201. De modo análogo, ao fazer o balanceamento dos números atômicos obtemos

$$80 - 1 = Z$$

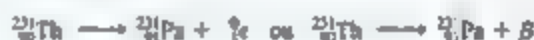
Assim, o número atômico do núcleo do produto deve ser 79, que o identifica como ouro (Au):

$${}^{201}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{201}_{79}Au$$

(b) Nesse caso, devemos determinar que tipo de partícula é emitida no curso do decaimento radioativo:

$${}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa + {}^{A}_{Z}X$$

Considerando $231 = 231 + A$ e $90 = 91 + Z$, deduzimos que $A = 0$ e $Z = -1$. De acordo com a Tabela 21.2, a partícula com essas características é a beta (elétron). Dessa forma, escrevemos o seguinte:

$${}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e \quad \text{ou} \quad {}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa + \beta^-$$

Para praticar: exercício 1

O decaimento radioativo do tório-232 ocorre em várias etapas, chamadas de *série de decaimento radioativo*. O segundo produto resultante dessa série é o actínio-228. Qual dos processos a seguir poderia levar a esse produto, partindo do tório-232?
(a) Decaimento alfa seguido por emissão beta.
(b) Emissão beta seguida por captura de elétrons.
(c) Emissão de pósitrons seguida por decaimento alfa.
(d) Captura de elétrons seguida por emissão de pósitrons.
(e) Mais de uma das alternativas anteriores são compatíveis com a transformação observada.

Para praticar: exercício 2

Escreva uma equação nuclear balanceada para a reação em que o oxigênio-15 passa por emissão de pósitron.

21.2 | PADRÕES DE ESTABILIDADE NUCLEAR

Alguns nuclídeos, como ${}^{12}_{6}C$ e ${}^{13}_{6}C$, são estáveis, enquanto outros como ${}^{14}_{6}C$ são instáveis e sofrem fissão. Por que alguns nuclídeos são estáveis, enquanto outros, que podem ter apenas um nêutron a mais ou a menos, não são? Nenhuma regra simples nos permite dizer se um núcleo em particular é radioativo e como ele deve decair. Entretanto, existem várias observações empíricas que ajudam na determinação da estabilidade de um núcleo.

RAZÃO NÊUTRON–PRÓTON

Uma vez que cargas semelhantes se repelem, pode parecer surpreendente que um grande número de prótons possa estar localizado dentro do pequeno volume de um núcleo. Entretanto, em curtas distâncias, existe uma força de atração entre os núcleons, chamada *força nuclear forte*. Os nêutrons estão intimamente envolvidos nessa força de atração. Todos os núcleos, exceto $^1_1$H, contêm nêutrons. À medida que o número de prótons aumenta em um núcleo, há uma necessidade ainda maior de que os nêutrons compensem as repulsões próton–próton. Núcleos estáveis com números atômicos de até aproximadamente 20 têm números praticamente iguais de nêutrons e prótons. Para núcleos estáveis com número atômico acima de 20, o número de nêutrons supera o número de prótons. Na realidade, o número de nêutrons necessário para criar um núcleo estável aumenta mais rapidamente do que o número de prótons. Portanto, as razões nêutron–próton dos núcleos estáveis aumentam conforme o número atômico aumenta, como ilustrado pelos isótopos mais comuns do carbono, $^{12}_{6}$C (n/p = 1), manganês, $^{55}_{25}$Mn (n/p = 1,20), e ouro, $^{197}_{79}$Au (n/p = 1,49).

A Figura 21.2 mostra todos os isótopos conhecidos dos elementos até Z = 100, representados graficamente de acordo com seus números de prótons e nêutrons. Observe como o gráfico passa acima da linha da razão nêutron–próton 1:1 para elementos mais pesados. Os pontos em azul-escuro na figura representam os isótopos estáveis (não radioativos). A região do gráfico coberta por esses pontos é conhecida como *cinturão de estabilidade*, que termina no elemento 83 (bismuto). Isso significa que *todos os núcleos com 84 ou mais prótons são radioativos*. Por exemplo, todos os isótopos do urânio, Z = 92, são radioativos.

O tipo de decaimento radioativo que um radionuclídeo sofre costuma depender de como a sua razão nêutron–próton se compara com as de núcleos dentro do cinturão de estabilidade. Podemos visualizar três situações gerais:

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Estime o número ideal de nêutrons para um núcleo que contém 70 prótons.

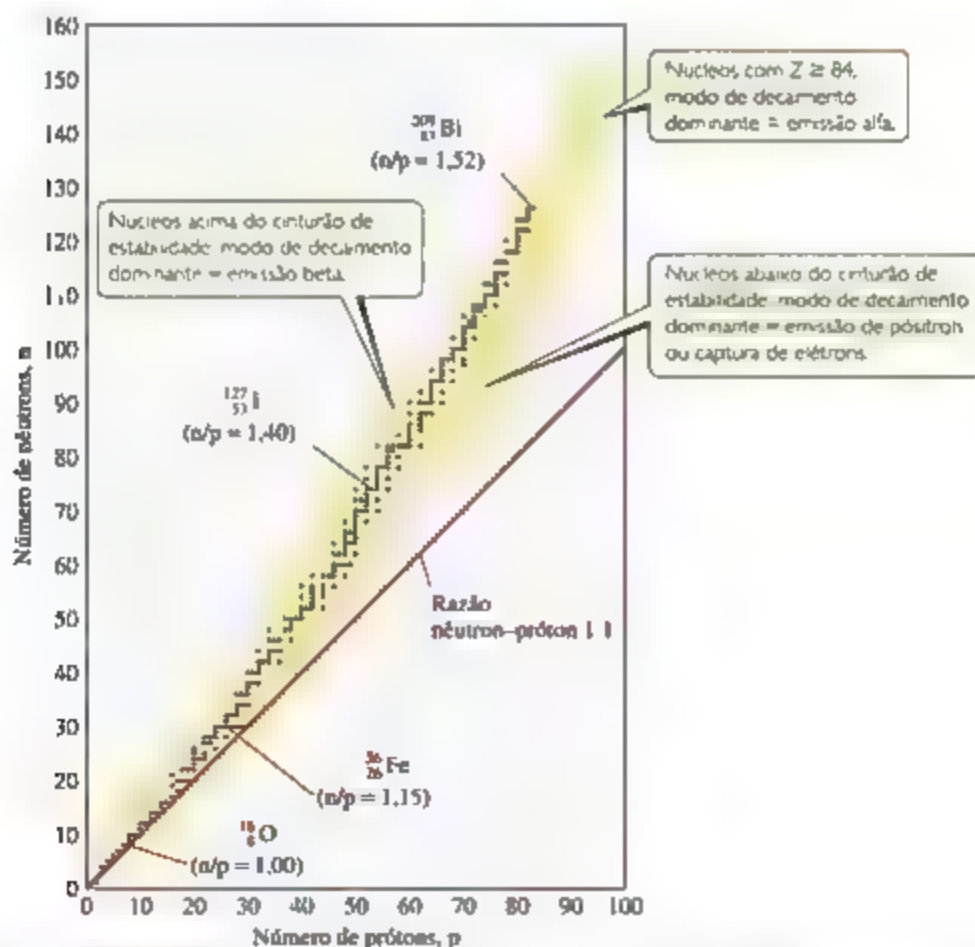



Figura 21.2 Isótopos estáveis e radioativos em função dos números de nêutrons e prótons em um núcleo. Os núcleos estáveis (pontos em azul-escuro) definem uma região conhecida como cinturão de estabilidade.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.3

Determinação dos modos de decaimento nuclear

Determine o modo de decaimento de (a) carbono-14; (b) xenônio-118.

SOLUÇÃO

Analise Devemos determinar os modos de decaimento de dois núcleos.

Planeje Precisamos localizar os respectivos núcleos na Figura 21.2 e determinar suas posições em relação ao cinturão de estabilidade para prever o modo de decaimento mais provável.

Resolva

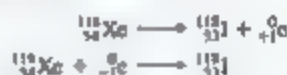
(a) O carbono tem número atômico 6. Assim, o carbono-14 tem 6 prótons e 14 − 6 = 8 nêutrons, conferindo uma razão nêutron–próton de 1,25. Os elementos com $Z < 20$ costumam ter núcleos estáveis com números de nêutrons e prótons aproximadamente iguais ($n/p = 1$). Dessa forma, o carbono-14 está localizado acima do cinturão de estabilidade e esperamos que ele decaia emitindo uma partícula beta para reduzir a razão n/p:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$$

Esse é realmente o modo de decaimento observado para o carbono-14.

(b) O xenônio tem número atômico 54. Portanto, o xenônio-118 tem 54 prótons e 118 − 54 = 64 nêutrons, conferindo uma razão nêutron–próton de 1,18. De acordo com a Figura 21.2, os núcleos estáveis nessa região do cinturão de estabilidade têm maiores razões nêutron–próton que o xenônio-118. O núcleo pode aumentar essa razão por emissão de pósitron ou pela captura de elétrons:

$$^{118}_{54}Xe \longrightarrow ^{118}_{53}I + ^{0}_{+1}e$$

$$^{118}_{54}Xe + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{118}_{53}I$$

Nesse caso, ambos os modos de decaimento são observados.

Comentário Tenha em mente que nem sempre nossas diretrizes funcionam. Por exemplo, o tório-233, que poderíamos esperar que sofresse decaimento alfa, na realidade sofre emissão beta. Além disso, alguns núcleos radioativos localizam-se dentro do cinturão de estabilidade. Tanto $^{146}_{60}Nd$ quanto $^{148}_{60}Nd$, por exemplo, são estáveis e localizam-se no cinturão de estabilidade. Entretanto, $^{147}_{60}Nd$, que se localiza entre eles, é radioativo.

Para praticar: exercício 1

Qual dos seguintes núcleos radioativos é mais passível de sofrer decaimento por emissão de uma partícula β^-? (a) nitrogênio-13 (b) magnésio-23 (c) rubídio-83 (d) iodo-131 (e) netúnio-237

Para praticar: exercício 2

Determine o modo de decaimento de (a) plutônio-239; (b) índio-120.

1. **Núcleos acima do cinturão de estabilidade (altas razões nêutron–próton).** Esses núcleos ricos em nêutrons podem diminuir suas razões e, assim, movem-se no sentido do cinturão de estabilidade pela emissão de uma partícula beta, porque a emissão beta reduz o número de nêutrons e aumenta o número de prótons (Equação 21.3).
2. **Núcleos abaixo do cinturão de estabilidade (baixas razões nêutron–próton).** Esses núcleos ricos em prótons podem aumentar suas razões e, assim, movem-se no sentido do cinturão de estabilidade, seja pela emissão de pósitrons ou pela captura de elétrons, porque ambos os tipos de decaimento aumentam o número de nêutrons e reduzem o número de prótons (equações 21.5 e 21.7). A emissão de pósitron é mais comum entre os núcleos mais leves. A captura de elétrons torna-se cada vez mais comum à medida que a carga nuclear aumenta.
3. **Núcleos com números atômicos ≥ 84.** Esses núcleos pesados tendem a sofrer emissão alfa, que diminui o número de nêutrons e o número de prótons em 2, movendo o núcleo diagonalmente no sentido do cinturão de estabilidade.

SÉRIE DE DECAIMENTO RADIOATIVO

Alguns núcleos não ganham estabilidade a partir de uma única emissão. Em decorrência disso, uma série de emissões sucessivas ocorre conforme a **Figura 21.3** mostra para o urânio-238. O decaimento continua até que um núcleo estável — nesse caso, chumbo-206 — seja formado. Uma série de reações nucleares, que começa com um núcleo instável e termina com um núcleo estável, é conhecida como **série de decaimento radioativo**, ou **série de desintegração nuclear**. Três dessas séries ocorrem na natureza: urânio-238 para chumbo-206, urânio-235 para chumbo-207, e tório-232 para chumbo-208. Todos os processos de decaimento nessas séries são emissões alfa ou beta.

OUTRAS OBSERVAÇÕES

Duas observações adicionais podem ajudá-lo a determinar a estabilidade nuclear:

- Núcleos com os **números mágicos** de 2, 8, 20, 28, 50 ou 82 prótons e 2, 8, 20, 28, 50, 82 ou 126 nêutrons costumam ser mais estáveis do que núcleos que não contêm esses números de núcleons.

- Núcleos com números pares de prótons, nêutrons ou ambos geralmente são mais estáveis do que os com números ímpares de prótons e/ou nêutrons. Aproximadamente 60% dos núcleos estáveis têm um número par de prótons e de nêutrons, enquanto que menos de 2% têm números ímpares de ambos (**Tabela 21.4**).

Essas observações podem ser entendidas em termos do *modelo de níveis do núcleo*, em que os núcleons são descritos como localizados em níveis de acordo com a estrutura de níveis dos elétrons nos átomos. Exatamente como determinados números de elétrons correspondem às configurações eletrônicas de níveis completos mais estáveis, os números mágicos também representam níveis completos nos núcleos.

Tabela 21.4 **Número de isótopos estáveis com números pares e ímpares de prótons e nêutrons.**

Número de isótopos estáveis	Número de prótons	Número de nêutrons
157	Par	Par
53	Par	Ímpar
50	Ímpar	Par
5	Ímpar	Ímpar

Há vários exemplos de estabilidade dos núcleos com números mágicos de núcleons. Por exemplo, a série radioativa representada na Figura 21.3 termina com a formação do núcleo estável de $^{206}_{82}Pb$, que tem um número mágico de prótons (82). Outro exemplo é a observação de que o estanho, com um número mágico de prótons (50), possui dez isótopos estáveis, mais do que qualquer outro elemento.

Evidências também sugerem que pares de prótons e nêutrons têm uma estabilidade especial, de forma análoga aos pares de elétrons nas moléculas. Isso considera a segunda observação feita anteriormente, de que os núcleos estáveis com um número par de prótons e/ou nêutrons são mais numerosos do que aqueles com números ímpares. A preferência por números pares de prótons é ilustrada na **Figura 21.4**, que mostra o número de isótopos estáveis para todos os elementos até Xe. Note que, ao passarmos pelo nitrogênio, os elementos com um número ímpar de prótons têm invariavelmente menos isótopos estáveis do que os seus vizinhos com um número par de prótons.

Reflita

O que se pode dizer sobre o número de nêutrons nos isótopos estáveis de flúor, sódio, alumínio e fósforo?

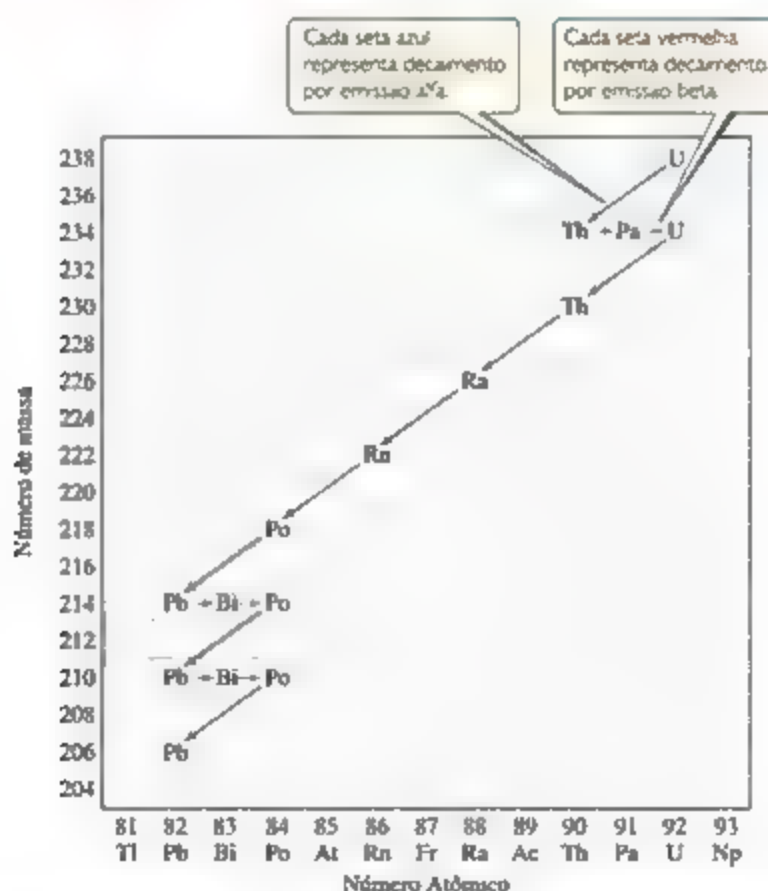



Figura 21.3 **Série de decaimento nuclear para o urânio-238.** O decaimento continua até que o núcleo estável ^{206}Pb seja formado.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Entre os elementos mostrados aqui, quantos têm um número par de prótons e menos de três isótopos estáveis? Quantos têm um número ímpar de prótons e mais de dois isótopos estáveis?

Número de isótopos estáveis

Elementos com dois ou menos isótopos estáveis

Elementos com três ou mais isótopos estáveis

1 H (2)																	2 He (2)
3 Li (2)	4 Be (1)											5 B (2)	6 C (2)	7 N (2)	8 O (3)	9 F (1)	10 Ne (3)
11 Na (1)	12 Mg (3)											13 Al (1)	14 Si (3)	15 P (1)	16 S (4)	17 Cl (2)	18 Ar (3)
19 K (2)	20 Ca (5)	21 Sc (1)	22 Ti (5)	23 V (2)	24 Cr (4)	25 Mn (1)	26 Fe (4)	27 Co (1)	28 Ni (5)	29 Cu (2)	30 Zn (5)	31 Ga (2)	32 Ge (4)	33 As (1)	34 Se (5)	35 Br (2)	36 Kr (6)
37 Rb (1)	38 Sr (3)	39 Y (1)	40 Zr (4)	41 Nb (1)	42 Mo (6)	43 Tc (0)	44 Ru (7)	45 Rh (1)	46 Pd (6)	47 Ag (2)	48 Cd (6)	49 In (1)	50 Sn (10)	51 Sb (2)	52 Te (6)	53 I (1)	54 Xe (9)

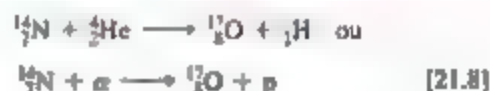
Figura 21.4 Número de isótopos estáveis para elementos 1-54.

21.3 | TRANSMUTAÇÕES NUCLEARES

Até este momento, examinamos as reações nucleares em que um núcleo decai espontaneamente. Um núcleo também pode trocar de identidade se for atingido por um nêutron ou outro núcleo. Reações nucleares induzidas dessa maneira são conhecidas como **transmutações nucleares**.

A primeira conversão de um núcleo em outro foi realizada em 1919, por Ernest Rutherford, que usou partículas alfa emitidas por rádio para converter nitrogênio-14 em oxigênio-17:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H \quad \text{ou}$$

$$^{14}_{7}N + \alpha \longrightarrow ^{17}_{8}O + p \qquad [21.8]$$

Tais reações permitiram aos cientistas sintetizar centenas de radioisótopos em laboratório.

Uma notação abreviada, muitas vezes usada para representar as transmutações nucleares, lista o núcleo-alvo, a partícula de bombardeamento (projétil) e a partícula ejetada entre parênteses, seguidos pelo núcleo do produto. Escrita dessa maneira simplificada, a Equação 21.8 torna-se

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.4

Escrevendo uma equação nuclear balanceada

Escreva a equação nuclear balanceada para o processo resumido como $^{27}_{13}Al\,(n, \alpha)\,^{24}_{11}Na$.

SOLUÇÃO

Analise Devemos passar da forma descritiva simplificada da reação nuclear para a equação nuclear balanceada.

Planeje Chegamos à equação balanceada escrevendo n e α, cada qual com seus índices inferiores e superiores.

Resolva O *n* é a abreviatura para um nêutron ($^{1}_{0}n$), e α representa uma partícula alfa ($^{4}_{2}He$). Logo, a equação nuclear é:

$$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{24}_{11}Na + ^{4}_{2}He \quad \text{ou} \quad ^{27}_{13}Al + n \longrightarrow ^{24}_{11}Na + \alpha$$

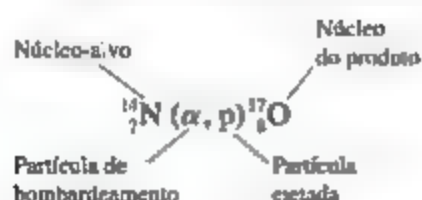
Para praticar: exercício 1

Analise a seguinte transmutação nuclear: $^{238}_{92}U(n, \beta^-)X$. Qual é a identidade do núcleo X?

(a) $^{238}_{93}Np$
(b) $^{239}_{92}U$
(c) $^{238}_{92}U^+$
(d) $^{235}_{90}Th$
(e) $^{239}_{93}Np$

Para praticar: exercício 2

Escreva a versão simplificada da reação nuclear

$$^{16}_{8}O + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{13}_{7}N + ^{4}_{2}He$$

ACELERANDO PARTÍCULAS CARREGADAS

As partículas alfa e outras com carga positiva devem se mover muito rapidamente para superar a repulsão eletrostática entre elas e o núcleo-alvo. Quanto maior a carga nuclear no projétil ou no alvo, mais aceleradamente o projétil deve se mover para provocar uma reação nuclear. Muitos métodos foram inventados para acelerar partículas carregadas usando fortes campos magnéticos e eletrostáticos. Esses **aceleradores de partículas**, popularmente chamados de "esmagadores de átomos", possuem nomes como *cíclotron* e *síncrotron*.

Um tópico comum em todos os aceleradores de partículas é a necessidade de criar partículas carregadas para que possam ser manipuladas por campos elétricos e magnéticos. Os tubos pelos quais as partículas se movem devem ser mantidos sob alto vácuo, para que as partículas não colidam de maneira inadvertida com quaisquer moléculas em fase gasosa.

A **Figura 21.5** mostra o *Relativistic Heavy Ion Collider* (RHIC) localizado no Brookhaven National Laboratory. Esse laboratório e o *Large Hadron Collider* (LHC) no CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), próximo à Genebra, na Áustria, são dois dos maiores aceleradores de partículas do mundo. Ambos são capazes de acelerar prótons, além de íons pesados, como ouro e chumbo, a velocidades próximas à da luz. Cientistas estudam os resultados de colisões que envolvem essas partículas de energia ultra-alta. Essas experiências servem para investigar a estrutura fundamental da matéria e, em última instância, esclarecer dúvidas a respeito do início do universo. Em 2013, a existência de uma importante partícula fundamental na física de partículas, chamada de *bóson de Higgs*, foi confirmada experimentalmente no LHC.

REAÇÕES QUE ENVOLVEM NÊUTRONS

A maioria dos isótopos sintéticos usados na medicina e em pesquisa científica é preparada com a utilização de nêutrons como projéteis. Como não apresentam cargas, os nêutrons não são repelidos pelo núcleo

1 Átomos de ouro são ionizados, criando íons que passam por um acelerador Tandem van de Graaff.

2 Se necessário, feixes de íons H^+ podem ser gerados no Linac.

3 O síncrotron injetor (booster) e o síncrotron de gradiente alternado (AGS) aceleram os íons a 99,7% da velocidade da luz.

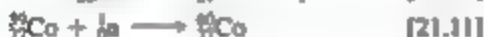
4 Finalmente, os íons são transferidos para o RHIC, que tem uma circunferência de 3,8 km. Íons que se movem em sentidos opostos podem colidir em um dos seis pontos do anel, marcados por retângulos brancos.

Figura 21.5 ***Relativistic Heavy Ion Collider.*** Este acelerador de partículas está localizado no Brookhaven National Laboratory, em Long Island, Nova York, Estados Unidos.

Consequentemente, não precisam ser acelerados para provocar reações nucleares. Os nêutrons são produzidos pelas reações que ocorrem nos reatores nucleares. Por exemplo, o cobalto-60, usado no tratamento do câncer, é produzido pela captura de nêutrons. Já o ferro-58 é colocado em um reator nuclear e bombardeado por nêutrons para desencadear a seguinte sequência de reações:

$$^{58}_{26}Fe + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{59}_{26}Fe \quad [21.9]$$

$$^{59}_{26}Fe \longrightarrow ^{59}_{27}Co + ^{0}_{-1}e \quad [21.10]$$

$$^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{60}_{27}Co \quad [21.11]$$

Reflita

Um campo eletrostático ou magnético pode ser usado para acelerar nêutrons em um acelerador de partículas? Por que sim ou por que não?

ELEMENTOS TRANSURÂNICOS

Transmutações artificiais têm sido usadas para produzir elementos com número atômico acima de 92, que são conhecidos como **elementos transurânicos**, porque aparecem imediatamente após o urânio na tabela periódica. Os elementos 93 (netúnio, Np) e 94 (plutônio, Pu) foram descobertos em 1940 por meio do bombardeamento de urânio-238 com nêutrons.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}e \quad [21.12]$$

$$^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}e \quad [21.13]$$

Elementos com números atômicos ainda maiores costumam ser formados em pequenas quantidades nos aceleradores de partículas. Por exemplo, o cúrio-242 é formado quando um alvo de plutônio-239 é atingido com partículas alfa aceleradas.

$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n \quad [21.14]$$

Novos avanços na detecção dos padrões de decaimento de átomos individuais levaram a recentes adições à tabela periódica. Entre 1994 e 2010, os elementos 110 a 118 foram descobertos, por meio de reações nucleares que ocorrem quando colidem núcleos de elementos mais leves com alta energia. Por exemplo, em 1996, uma equipe de cientistas europeus sediada na Alemanha sintetizou o elemento 112, copernício, Cn, bombardeando um alvo de chumbo continuamente por três semanas com um feixe de átomos de zinco:

$$^{208}_{82}Pb + ^{70}_{30}Zn \longrightarrow ^{277}_{112}Cn + ^{1}_{0}n \quad [21.15]$$

Surpreendentemente, essa descoberta foi baseada na detecção de apenas um átomo do novo elemento, que decai após cerca de 100 μs por decaimento alfa para formar o darmstácio-273 (elemento 110). Dentro de um minuto, mais cinco decaimentos alfa ocorrem produzindo *férmio*-253 (elemento 100). A descoberta foi verificada no Japão e na Rússia. Visto que experimentos para criar novos elementos são muito complicados e produzem somente um número muito pequeno de átomos dos novos elementos, precisam ser cuidadosamente avaliados e reproduzidos antes que o novo elemento seja incorporado oficialmente à tabela periódica. A International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) é o organismo internacional que autoriza nomes de novos elementos depois de sua descoberta e confirmação experimental. Em 2012, a IUPAC aprovou oficialmente a nomeação de dois elementos adicionados à tabela periódica: *fleróvio* (elemento 114) e *livermório* (elemento 116).*

21.4 | VELOCIDADES DE DECAIMENTO RADIOATIVO

Alguns radioisótopos, como o urânio-238, são encontrados na natureza, embora não sejam estáveis. Outros são instáveis, mas podem ser sintetizados em reações nucleares. Para compreender essa distinção, precisamos saber que diferentes núcleos sofrem decaimento radioativo com diferentes velocidades. Muitos radioisótopos decaem basicamente por completo em questão de segundos, de modo que não os encontramos na natureza. Por outro lado, o urânio-238 decai muito lentamente; por isso, apesar de sua instabilidade, ainda podemos observar o que resta de sua formação nos primórdios do universo.

O decaimento radioativo é um processo cinético de primeira ordem. Lembre-se de que um processo de primeira ordem tem uma **meia-vida** característica, que é o tempo necessário para metade de dada quantidade de uma substância reagir (Seção 14.4). Geralmente, as velocidades de decaimento dos núcleos são expressas em termos de meias-vidas e cada isótopo tem sua própria meia-vida característica. Por exemplo, a meia-vida do estrôncio-90 é 28,8 anos (**Figura 21.6**). Se começarmos com 10,0 g de estrôncio-90, apenas 5,0 g desse isótopo permaneceria após 28,8 anos, 2,5 g após outros 28,8 anos, e assim por diante. O estrôncio-90 decai para ítrio-90 via emissão beta:

$$^{90}_{38}Sr \longrightarrow ^{90}_{39}Y + ^{0}_{-1}e \quad [21.16]$$

---

* N. do R.T.: Em janeiro de 2016, a IUPAC anunciou a adição de quatro novos elementos químicos à tabela periódica. Os elementos de números atômicos 113, 115, 117 e 118 receberam os respectivos nomes (que até a data de edição deste livro ainda aguardavam aprovação oficial): nihônio (Nh), moscóvio (Mc), tenessino (Ts) e oganessônio (Og).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se começarmos com uma amostra de 50,0 g, quanto dela permanecerá após três meias-vidas?

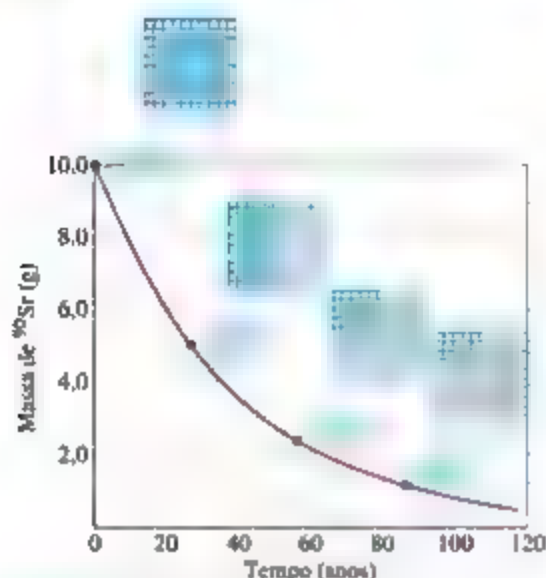



Figura 21.6 Decaimento de uma amostra de 10,0 g de estrôncio-90 ($t_{1/2}$ = 28,8 anos). As grades de 10 × 10 mostram quanto do isótopo radioativo permanece após decorridos vários períodos de tempo.

São observadas meias-vidas tão curtas quanto milionésimos de um segundo e tão longas quanto bilhões de anos. As meias-vidas de alguns radioisótopos estão relacionadas na **Tabela 21.5**. Uma importante característica das meias-vidas é que elas não são afetadas por condições externas, a exemplo de temperatura, pressão ou estado de combinação química. Consequentemente, ao contrário dos produtos químicos tóxicos, os átomos radioativos não podem ser submetidos inofensivamente a reações químicas ou qualquer outro tratamento. Nesse ponto, devemos tomar precauções para evitar que esses núcleos percam radioatividade em suas velocidades características, e evitar que os radioisótopos, assim como os produzidos em usinas nucleares (Seção 21.7), entrem em contato com o meio ambiente em razão do perigo da radiação.

Tabela 21.5 Meias-vidas e tipos de decaimento para diversos radioisótopos.

	Isótopo	Meia-vida (anos)	Tipo de decaimento
Radioisótopos naturais	$^{238}_{92}U$	$4,5 \times 10^9$	Alfa
	$^{235}_{92}U$	$7,0 \times 10^8$	Alfa
	$^{232}_{90}Th$	$1,4 \times 10^{10}$	Alfa
	$^{40}_{19}K$	$1,3 \times 10^9$	Beta
	$^{14}_{6}C$	5.700	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}Pu$	24.000	Alfa
	$^{137}_{55}Cs$	30,2	Beta
	$^{90}_{38}Sr$	28,8	Beta
	$^{131}_{53}I$	0,022	Beta

DATAÇÃO RADIOMÉTRICA

Por ser constante, a meia-vida de todo e qualquer nuclídeo pode servir como um "relógio nuclear" para determinar a idade de diversos objetos. O método de datar objetos com base em seus isótopos e abundâncias do isótopo é chamado *datação radiométrica*.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.5

Cálculo envolvendo meias-vidas

A meia-vida do cobalto-60 é 5,27 anos. Quanto restará de uma amostra de 1,000 mg de cobalto-60 após um período de 15,81 anos?

SOLUÇÃO

Analise Com base na meia-vida do cobalto-60, devemos calcular a quantidade de cobalto-60 que restará de uma amostra de 1,000 mg após um período de 15,81 anos.

Planeje Usamos o fato de que a quantidade de uma substância radioativa diminui em 50% após o decorrer de cada meia-vida.

Resolva Visto que 5,27 × 3 = 15,81, isso representa três meias-vidas para o cobalto-60. Teremos 0,500 mg de cobalto-60 no fim de uma meia-vida; 0,250 mg no final de duas meias-vidas; e 0,125 mg no final de três meias-vidas.

Para praticar: exercício 1

Um radioisótopo de tecnécio é usado em técnicas de imagiologia médica (diagnóstico médico por imagem). Inicialmente, uma amostra contém 80,0 mg desse isótopo. Após 24,0 horas, restam apenas 5,0 mg dele. Qual é a meia-vida do isótopo?
(a) 3,0 h (b) 6,0 h (c) 12,0 h (d) 16,0 h (e) 24,0 h

Para praticar: exercício 2

O carbono-11, usado em imagiologia médica, tem meia-vida de 20,4 minutos. Os nuclídeos de carbono-11 são formados, e os átomos de carbono são incorporados a um composto adequado. A amostra resultante é injetada em um paciente para se obter uma imagem médica. Todo o processo leva cinco meias-vidas. Que percentagem do carbono-11 original restará ao final desse período?

Ao utilizar o carbono-14 em datação radiométrica, a técnica é denominada *datação por radiocarbono*. Esse procedimento é baseado na formação de carbono-14 quando nêutrons criados por raios cósmicos na atmosfera superior convertem nitrogênio-14 em carbono-14 (Figura 21.7). O ^{14}C reage com o oxigênio para formar $^{14}CO_2$ na atmosfera, e esse CO_2 "marcado" é absorvido pelas plantas e introduzido na cadeia alimentar pela fotossíntese. Esse processo fornece uma pequena fonte de carbono-14, porém razoavelmente constante, que é radioativo e sofre decaimento beta com uma meia-vida de 5.700 anos (para dois algarismos significativos):

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e \qquad [21.17]$$

Considerando que uma planta ou um animal vivo faz ingestão constante de compostos de carbono, é possível manter uma razão de carbono-14 para carbono-12 que seja quase idêntica à da atmosfera. Contudo, quando morre, o organismo deixa de ingerir compostos de carbono para reabastecer o carbono-14 perdido por decaimento radioativo. Portanto, a razão entre carbono-14 e carbono-12 diminui. Ao medir essa razão e compará-la à atmosfera, pode-se estimar a idade de um objeto. Por exemplo, se a razão cai para metade daquela do ambiente, pode-se concluir que o objeto tem uma meia-vida, ou 5.700 anos de idade.

Esse método não se aplica à datação de objetos mais antigos do que cerca de 50.000 anos porque, após esse período, a radioatividade é muito baixa para ser medida com precisão.

Em datação por radiocarbono, uma hipótese razoável é que a razão de carbono-14 para carbono-12 na atmosfera tenha se mantido relativamente constante nos últimos 50.000 anos. Contudo, uma vez que variações na atividade solar controlam a quantidade de carbono-14 produzido na atmosfera, essa proporção pode variar. Podemos contornar esse efeito utilizando outros tipos de dado. Recentemente, cientistas compararam dados do carbono-14 aos de anéis de árvores, corais, sedimentos de lagos, amostras de gelo e outras fontes naturais para corrigir variações no "relógio" de carbono-14, que remontam a 26.000 anos.

Outros isótopos podem ser usados da mesma maneira para datar vários tipos de objeto. Por exemplo, leva aproximadamente $4,5 \times 10^9$ anos para metade de uma amostra de urânio-238 decair para chumbo-206. A idade de rochas contendo urânio pode, consequentemente,

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como o $^{14}CO_2$ é incorporado à cadeia alimentar de pequenos mamíferos?

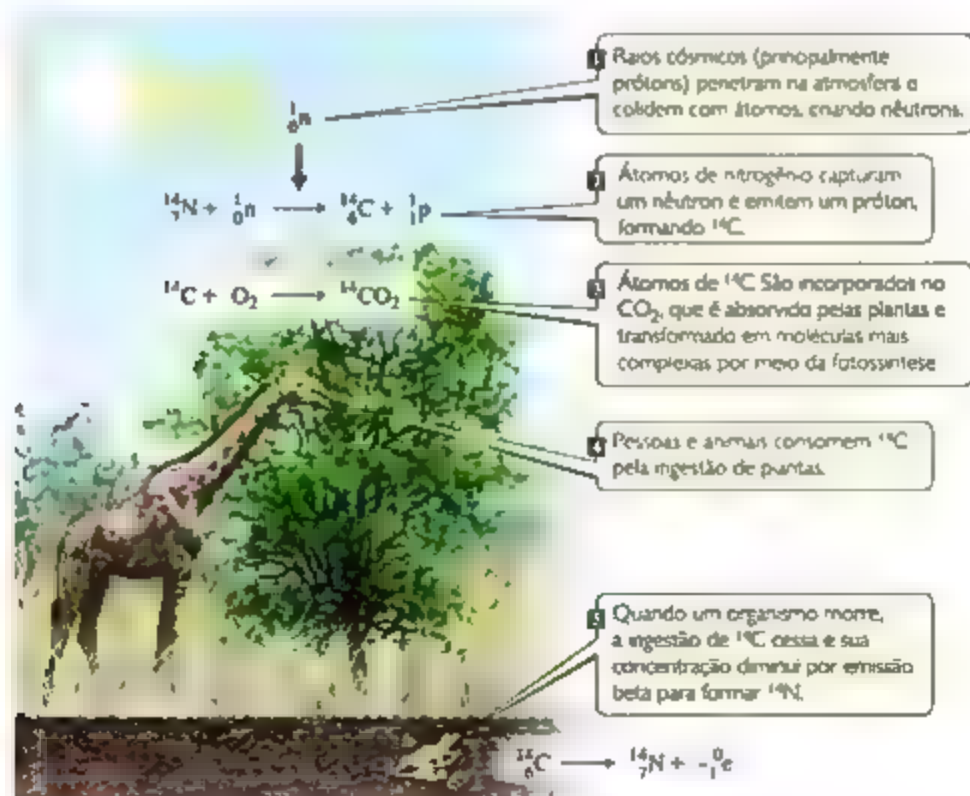



Figura 21.7 Criação e distribuição de carbono-14. A razão carbono-14/carbono-12 em um animal ou uma planta morta é relacionada ao tempo decorrido desde sua morte.

ser determinada ao medir a razão entre chumbo-206 e urânio-238, que de algum modo tenha se incorporado à pedra por meio de processos químicos normais em vez de decaimento radioativo; a pedra conteria também grandes quantidades de chumbo-208, isótopo mais abundante. Na ausência de grandes quantidades desse isótopo "geonormal" de chumbo, podemos supor que todo o chumbo-206 foi em algum momento urânio-238.

As rochas mais antigas encontradas na Terra têm aproximadamente 3×10^9 anos. Essa idade indica que a crosta terrestre é sólida por pelo menos esse período. Cientistas estimam que foram necessários de 1 a $1{,}5 \times 10^9$ anos para a Terra resfriar e a sua superfície solidificar, garantindo uma idade entre 4,0 a $4{,}5 \times 10^9$ de anos.

CÁLCULOS BASEADOS EM MEIA-VIDA

Até aqui, nossa abordagem foi principalmente qualitativa. Agora, vamos estudar o tópico de meias-vidas de um ponto de vista mais quantitativo. Partindo dessa perspectiva, podemos determinar a meia-vida de um radioisótopo ou a idade de um objeto.

Como já vimos, o decaimento radioativo é um processo cinético de primeira ordem. Logo, sua velocidade é proporcional ao número de núcleos radioativos N presentes em uma amostra.

$$\text{Velocidade} = kN \qquad [21.18]$$

A constante de velocidade de primeira ordem, k, é chamada de *constante de decaimento*.

A velocidade com que uma amostra decai é chamada de **atividade** e costuma ser expressa como o número de desintegrações observadas por unidade de tempo. Um **becquerel** (Bq) é definido como uma desintegração nuclear por segundo. Uma unidade mais antiga, porém ainda utilizada, é o **curie** (Ci), definida como $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo, que corresponde à velocidade de decaimento de 1 g de rádio. Portanto, uma amostra de 4,0 mCi de cobalto-60 sofre

$$4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{Ci} \times \frac{3{,}7 \times 10^{10}\ \text{desintegrações por segundo}}{1\ \text{Ci}}$$
$$= 1{,}5 \times 10^8\ \text{desintegrações por segundo}$$

e tem uma atividade de $1{,}5 \times 10^8$ Bq.

À medida que uma amostra radioativa decai, a quantidade de radiação que emana da amostra também decai. Por exemplo, a meia-vida do cobalto-60 é 5,27 anos. A amostra de 4,0 mCi de cobalto-60 teria, após 5,27 anos, uma atividade de radiação de 2,0 mCi, ou $7{,}5 \times 10^7$ Bq.

Reflita

Se dobramos o tamanho de uma amostra radioativa, o que acontece com a atividade da amostra em Bq?

Como vimos na Seção 14.4, uma lei de velocidade de primeira ordem pode ser transformada na seguinte equação:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \qquad [21.19]$$

Nessa equação, t é o intervalo de tempo do decaimento, k é a constante de decaimento, N_0 é o número inicial de núcleos (no tempo zero) e N_t é o número restante após esse intervalo. Tanto a massa de um radioisótopo específico quanto a sua atividade são proporcionais ao número de núcleos radioativos. Dessa forma, a razão da massa a qualquer tempo t em relação à massa em $t = 0$ ou a razão entre as atividades no tempo t e $t = 0$ pode ser substituída por N_t/N_0 na Equação 21.19.

A partir da Equação 21.19, podemos obter a relação entre a constante de decaimento, k, e a meia-vida, $t_{1/2}$ (Seção 14.4):

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} \qquad [21.20]$$

em que usamos o valor $\ln(N_t/N_0) = \ln(0{,}5) = -0{,}693$ para uma meia-vida. Assim, se conhecermos o valor da constante de decaimento ou a meia-vida, podemos calcular o valor da outra.

Reflita

Se dobramos a massa de uma amostra radioativa, isso altera a meia-vida do decaimento radioativo?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.6

Cálculo da idade de objetos por decaimento radioativo

Uma rocha contém 0,257 mg de chumbo-206 para cada miligrama de urânio-238. A meia-vida para o decaimento de urânio-238 a chumbo-206 é $4{,}5 \times 10^9$ anos. Qual é a idade da rocha?

SOLUÇÃO

Analise Com base em uma amostra de rocha com determinada quantidade de chumbo-206 para cada unidade de massa de urânio-238, devemos estimar a idade da rocha.

Planeje O chumbo-206 é produto do decaimento radioativo do urânio-238. Vamos supor que a única fonte de chumbo-206 na rocha seja proveniente do decaimento de urânio-238, com

uma meia-vida conhecida. Para aplicar as expressões de cinética de primeira ordem (equações 21.19 e 21.20) para calcular o tempo decorrido desde que a rocha foi formada, em primeiro lugar, precisamos calcular quanto de urânio-238 havia inicialmente para cada 1 miligrama restante hoje.

Resolva Vamos supor que a rocha contenha 1,000 mg de urânio-238 e, portanto, 0,257 mg de chumbo-206. A quantidade de urânio-238 na rocha, no momento de sua formação, é igual a 1,000 mg mais a quantidade que decaiu para chumbo-206. Visto que a massa de átomos de chumbo não é a mesma que a massa de átomos de urânio, não podemos simplesmente adicionar 1,000 mg e 0,257 mg. Devemos multiplicar a massa atual de chumbo-206 (0,257 mg) pela razão entre o número de massa do urânio e o número de massa do chumbo, no qual ele decaiu. Dessa forma, a massa original ${}^{238}_{92}U$ era

$$ {}^{238}_{92}\text{U original} = 1{,}000\text{ mg} + \frac{238}{206}(0{,}257\text{ mg}) = 1{,}297\text{ mg} $$

Aplicando a Equação 21.20, podemos calcular a constante de decaimento para o processo a partir de sua meia-vida.

$$ k = \frac{0{,}693}{4{,}5 \times 10^{9}\text{ ano}} = 1{,}5 \times 10^{-10}\text{ ano}^{-1} $$

A reorganização da Equação 21.19 para determinar o tempo, t, e a substituição das grandezas conhecidas fornecem o seguinte:

$$ t = -\frac{1}{k}\ln\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1{,}5 \times 10^{-10}\text{ ano}^{-1}}\ln\frac{1{,}000}{1{,}297} = 1{,}7 \times 10^{9}\text{ anos} $$

Comentário Para conferir esse resultado, pode-se usar o fato de que a decadência do urânio-235 para chumbo-207 tem uma meia-vida de 7×10^{8} anos e medir as quantidades relativas de urânio-235 e chumbo-207 na rocha.

Para praticar: exercício 1

O césio-137, que tem meia-vida de 30,2 anos, é um componente do resíduo radioativo proveniente de usinas nucleares. Se a atividade resultante do césio-137 em uma amostra de resíduos radioativos diminuiu para 35,2% do seu valor inicial, qual é a idade da amostra?
(a) 1,04 ano (b) 15,4 anos (c) 31,5 anos (d) 45,5 anos (e) 156 anos

Para praticar: exercício 2

Um objeto de madeira encontrado em um sítio arqueológico é submetido a uma datação por radiocarbono. A atividade resultante da amostra de ^{14}C é medida em 11,6 desintegrações por segundo. A atividade de uma amostra de carbono com massa igual à de madeira fresca é de 15,2 desintegrações por segundo. A meia-vida de ^{14}C é 5.700 anos. Qual é a idade da amostra arqueológica?

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.7

Cálculos envolvendo decaimento radioativo e tempo

Se partirmos de 1,000 g de estrôncio-90, após 2,00 anos restará 0,953 g. (a) Qual é a meia-vida do estrôncio-90? (b) Quanto estrôncio-90 restará após 5,00 anos? (c) Qual é a atividade inicial da amostra em becquerels e curies?

SOLUÇÃO

(a) Analise Deve-se calcular a meia-vida, $t_{1/2}$, com base nos dados que indicam quanto de um núcleo radioativo decaiu no período $t = 2{,}00$ anos e que $N_0 = 1{,}000$ g, $N_t = 0{,}953$ g.

Planeje Em primeiro lugar, calculamos a constante de velocidade para o decaimento, k, e, depois, a usamos para calcular $t_{1/2}$.

Resolva A Equação 21.19 é resolvida para a constante de decaimento, k. Em seguida, a Equação 21.20 é usada para calcular a meia-vida, $t_{1/2}$.

$$ k = -\frac{1}{t}\ln\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{2{,}00\text{ anos}}\ln\frac{0{,}953\text{ g}}{1{,}000\text{ g}} = -\frac{1}{2{,}00\text{ anos}}(-0{,}0481) = 0{,}0241\text{ ano}^{-1} $$

$$ t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{0{,}0241\text{ ano}^{-1}} = 28{,}8\text{ anos} $$

(b) Analise Devemos calcular a quantidade de um radionuclídeo que permanece após determinado período.

Planeje Precisamos calcular N_t, a quantidade de estrôncio presente no tempo, t, usando a quantidade inicial, N_0, e a constante de velocidade para decaimento, k, calculada no item (a).

Resolva Aplicando mais uma vez a Equação 21.19, com $k = 0{,}0241\text{ ano}^{-1}$, temos:

$$ \ln\frac{N_t}{N_0} = -kt = -(0{,}0241\text{ ano}^{-1})(5{,}00\text{ anos}) = -0{,}120 $$

N_t/N_0 é calculado a partir de $\ln(N_t/N_0) = -0{,}120$ usando e^x ou a função INV LN de uma calculadora:

$$ \frac{N_t}{N_0} = e^{-0{,}120} = 0{,}887 $$

Uma vez que $N_0 = 1{,}000$ g, temos:

$$ N_t = (0{,}887)N_0 = (0{,}887)(1{,}000\text{ g}) = 0{,}887\text{ g} $$

(c) Analise Devemos calcular a atividade da amostra em becquerels e curies.

Planeje Precisamos calcular o número de desintegrações por átomo por segundo e, depois, multiplicar pelo número de átomos na amostra.

Resolva O número de desintegrações por átomo por segundo é determinado pela constante de velocidade, k:

$$k = \left(\frac{0{,}0241}{\text{ano}}\right)\left(\frac{1\ \text{ano}}{365\ \text{dias}}\right)\left(\frac{1\ \text{dia}}{24\ \text{h}}\right)\left(\frac{1\ \text{h}}{3.600\ \text{s}}\right)$$

$$= 7{,}64 \times 10^{-10}\ \text{s}^{-1}$$

Para obter o número total de desintegrações por segundo, calculamos o número de átomos na amostra. Multiplicamos essa quantidade por k, onde expressamos k como o número de desintegrações por átomo por segundo, para obter o número de desintegrações por segundo:

$$(1{,}000\ \text{g de}\ ^{90}\text{Sr})\left(\frac{1\ \text{mol de}\ ^{90}\text{Sr}}{90\ \text{g de}\ ^{90}\text{Sr}}\right)\left(\frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos de Sr}}{1\ \text{mol de}\ ^{90}\text{Sr}}\right)$$

$$= 6{,}7 \times 10^{21}\ \text{átomos de}\ ^{90}\text{Sr}$$

$$\text{Desintegrações totais/s} = \left(\frac{7{,}64 \times 10^{-10}\ \text{desintegrações}}{\text{átomos} \cdot \text{s}}\right) \times (6{,}7 \times 10^{21}\ \text{átomos})$$

$$= 5{,}1 \times 10^{12}\ \text{desintegrações totais/s}$$

Visto que 1 Bq representa uma desintegração por segundo, a atividade é $5{,}1 \times 10^{12}$ Bq. A atividade em curies é determinada por:

$$(5{,}1 \times 10^{12}\ \text{desintegrações/s})\left(\frac{1\ \text{Ci}}{3{,}7 \times 10^{10}\ \text{desintegrações/s}}\right)$$

$$= 1{,}4 \times 10^{2}\ \text{Ci}$$

Usamos apenas dois algarismos significativos nos produtos desses cálculos porque não sabemos a massa atômica do ^{90}Sr com mais de dois algarismos significativos sem procurar em uma fonte especial.

Para praticar: exercício 1

Como mencionado no *Para praticar: exercício 1* do *Exercício resolvido 21.6*, o césio-137, um componente do resíduo radioativo, tem uma meia-vida de 30,2 anos. Se uma amostra de resíduo tem uma atividade inicial de 15,0 Ci resultante do césio-137, quanto tempo levará para que a atividade resultante do césio-137 caia para 0,250 Ci?

(a) 0,728 ano **(b)** 60,4 anos **(c)** 78,2 anos **(d)** 124 anos **(e)** 178 anos

Para praticar: exercício 2

Uma amostra a ser usada em uma imagem médica é marcada com ^{18}F, que tem meia-vida de 110 min. Qual percentagem da atividade inicial da amostra permanece após 300 min?

21.5 | DETECÇÃO DE RADIAÇÕES

Diversos métodos foram desenvolvidos para detectar emissões de substâncias radioativas. Henri Becquerel descobriu a radioatividade por causa do embaçamento que a radiação causava em lâminas fotográficas e, desde então, lâminas e filmes fotográficos têm sido usados para detectar a radioatividade. A radiação afeta o filme fotográfico do mesmo modo que os raios X. Quanto maior a exposição à radiação, mais escura fica a área do negativo revelado. As pessoas que trabalham com substâncias radioativas carregam um filme dosimétrico para registrar a extensão de suas exposições à radiação (**Figura 21.8**).

A radioatividade também pode ser detectada e medida com um dispositivo conhecido como contador Geiger. A operação desse dispositivo é baseada no fato de que a radiação é capaz de ionizar a matéria. Os íons e os elétrons produzidos pela radiação ionizante permitem a condução de uma corrente elétrica. O projeto básico de um contador Geiger é mostrado na **Figura 21.9**. Um pulso de corrente entre o ânodo e o cilindro de metal ocorre sempre que a incidência de radiação produz íons. Cada pulso é contado para estimar a quantidade de radiação.

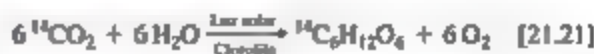
Reflita

Que tipo de radiação — alfa, beta ou gama — é mais provável de ser interrompido pela janela de um contador Geiger?

Determinadas substâncias excitadas eletronicamente por radiação também podem ser usadas para detectar e medir a radiação. Por exemplo, algumas substâncias excitadas pela radiação liberam luz à medida que os elétrons retornam aos seus estados de menor energia. Elas são chamadas de *substâncias fosforescentes*. Por exemplo, o sulfeto de zinco responde às partículas alfa. Um instrumento chamado contador de cintilações é usado para detectar e medir radiação, baseado nos minúsculos sinais de luz produzidos quando a radiação atinge uma substância fosforescente apropriada. Os sinais de luz são amplificados eletronicamente e contados para medir a quantidade de radiação.

RADIOMARCADORES

Em razão da sua fácil detecção, os radioisótopos podem ser usados para seguir um elemento por meio de suas reações químicas. A incorporação dos átomos de carbono provenientes do CO_2 na glicose durante a fotossíntese, por exemplo, tem sido estudada com a utilização de CO_2 que contém carbono-14:

$$6\,^{14}CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow[\text{Clorofila}]{\text{Luz solar}} {}^{14}C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \quad [21.21]$$

O uso da marcação de carbono-14 fornece evidência experimental direta de que o dióxido de carbono no meio ambiente é quimicamente convertido em glicose nas plantas. Experimentos análogos de marcação que usam

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual tipo de radiação — alfa, beta ou gama — deve embaçar um filme que é sensível a raios X?

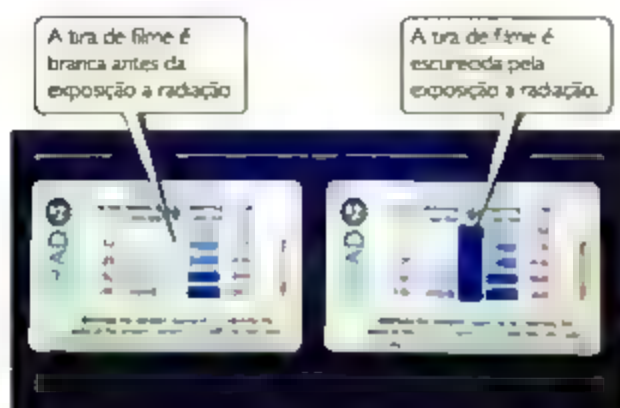



Figura 21.8 Filmes dosimétricos monitoram a extensão da exposição de um indivíduo à radiação de alta energia. A dose de radiação é determinada pelo nível de escurecimento do filme no dosímetro.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual propriedade dos átomos de gás dentro de um contador Geiger é mais relevante para a operação do dispositivo?

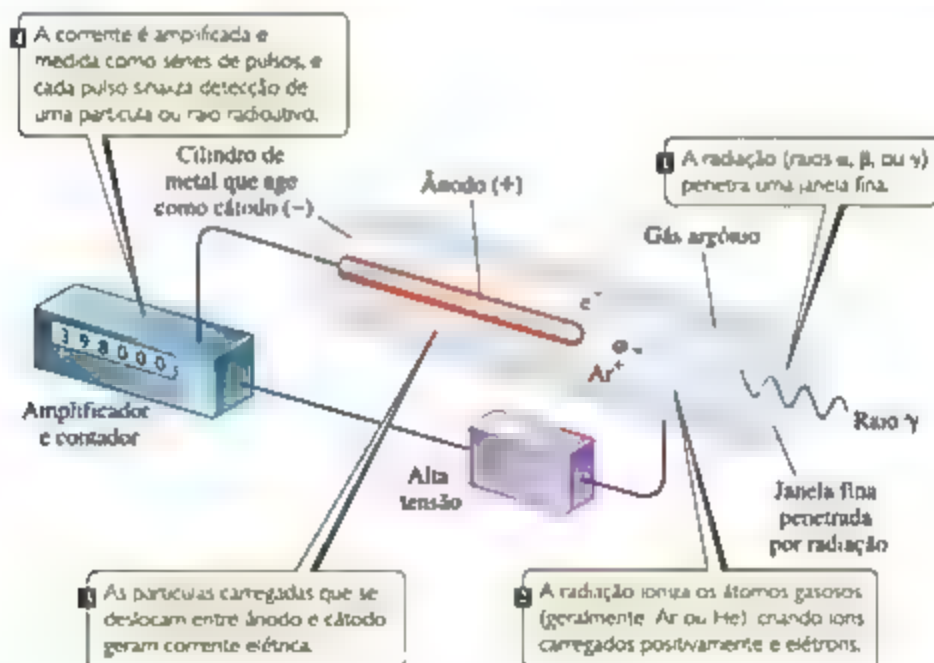



Figura 21.9 Representação esquemática de um contador Geiger.

oxigênio-18 mostram que o O_2 produzido durante a fotossíntese vem da água e não do dióxido de carbono. Quando é possível isolar e purificar os intermediários e os produtos das reações, dispositivos de detecção (a exemplo de contadores de cintilação) podem ser utilizados para "rastrear" o radioisótopo enquanto ele se move do material de partida, passando pelos intermediários até o produto final. Esses tipos de experimento são úteis para identificar as etapas elementares de um mecanismo de reação (Seção 14.6).

O uso de radioisótopos é possível porque todos os isótopos de um elemento têm propriedades químicas

praticamente idênticas. Quando uma pequena quantidade de um radioisótopo é misturada a isótopos naturais estáveis do mesmo elemento, todos os isótopos passam pelas mesmas reações juntos. O caminho do elemento é revelado pela radioatividade do radioisótopo. Visto que pode ser usado para seguir o caminho do elemento, o radioisótopo é chamado de **radiomarcador**.

Reflita

Você consegue pensar em um processo que não envolva decaimento radiativo e para o qual $^{14}CO_2$ teria comportamento *diferente* do $^{12}CO_2$?

APLICAÇÕES MÉDICAS DE RADIOMARCADORES

Os radiomarcadores têm ampla utilização ao atuarem como ferramentas de diagnóstico em medicina. A **Tabela 21.8** lista alguns deles e seus usos. Esses radioisótopos são incorporados a um composto administrado ao paciente, geralmente por via intravenosa. O uso diagnóstico desses isótopos está baseado na capacidade de o composto radioativo localizar-se e concentrar-se no órgão ou tecido sob investigação. O iodo-131, por exemplo, tem servido para testar a atividade da glândula tireoide. Essa glândula é o único lugar em que o iodo é incorporado de forma significativa no corpo. O paciente toma uma solução de NaI que contém iodo-131, mas apenas em uma pequena quantidade para que a pessoa não receba uma dose prejudicial de radioatividade. Um contador Geiger colocado próximo à tireoide, na região do pescoço, determina sua capacidade de absorver o iodo. Uma tireoide normal absorverá cerca de 12% do iodo em algumas horas.

As aplicações médicas dos radiomarcadores também são ilustradas pela tomografia por emissão de pósitrons (PET), usada para diagnóstico clínico de muitas doenças. Nesse método, compostos contendo radionuclídeos que decaem por emissão de pósitrons são injetados em um paciente. Esses compostos são escolhidos para permitir o monitoramento do fluxo de sangue, oxigênio e taxas metabólicas de glicose, além de outras funções biológicas, por parte dos pesquisadores. Alguns dos trabalhos mais interessantes envolvem o estudo do cérebro, que depende da glicose para a maior parte de sua energia. Variações na forma como esse açúcar é metabolizado ou usado pelo cérebro podem sinalizar uma doença, como câncer, epilepsia, doença de Parkinson ou esquizofrenia.

O composto a ser detectado no paciente deve ser marcado com um radionuclídeo, que é um emissor de pósitrons. Os nuclídeos mais utilizados são carbono-11 ($t_{1/2}$ = 20,4 min), flúor-18 ($t_{1/2}$ = 110 min), oxigênio-15 ($t_{1/2}$ = 2 min) e nitrogênio-13 ($t_{1/2}$ = 10 min). A glicose, por exemplo, pode ser marcada com carbono-11. Como as meias-vidas de emissores de pósitrons são muito curtas, elas devem ser geradas *in loco*, utilizando um cíclotron, e o químico deve incorporar rapidamente o radionuclídeo à molécula de açúcar (ou outra apropriada) e injetar o composto de imediato. O paciente é colocado em um aparelho que mede a emissão de pósitrons e constrói uma imagem computadorizada do órgão no qual se localiza o composto emissor. Quando o elemento sofre decaimento, o pósitron emitido colide rapidamente com um elétron. O pósitron e o elétron são aniquilados na colisão, produzindo dois raios gama que se movem em sentidos opostos. Os raios gama são detectados por um anel envolvente de contadores de cintilação (**Figura 21.10**). Uma vez que os raios se movem em sentidos opostos, mas foram gerados no mesmo local e simultaneamente, é possível localizar com precisão no corpo o ponto em que o isótopo radioativo passou por decaimento. A natureza dessa imagem fornece pistas sobre a presença de uma doença ou outra anormalidade e ajuda os médicos a entenderem como determinada doença afeta o funcionamento do cérebro. Por exemplo, as imagens mostradas na **Figura 21.11** revelam que os níveis de atividade em cérebros de pacientes com doença de Alzheimer são diferentes dos níveis em pessoas sem a doença.

Exercícios relacionados: 21.55, 21.56, 21.82, 21.83

Tabela 21.8 Alguns radionuclídeos usados como radiomarcadores.

Nuclídeo	Meia-vida	Área estudada do corpo
Iodo-131	8,04 dias	Tireoide
Ferro-59	44,5 dias	Glóbulos vermelhos
Fósforo-32	14,3 dias	Olhos, fígado, tumores
Tecnécio-99[a]	6,0 horas	Coração, ossos, fígado e pulmões
Tálio-201	73 horas	Coração, artérias
Sódio-24	14,8 horas	Sistema circulatório

[a] O isótopo do tecnécio é, na verdade, um isótopo especial de Tc-99 chamado Tc-99m, em que m indica o isótopo metaestável.

Figura 21.10 Representação esquemática de um scanner de tomografia por emissão de pósitrons (PET).

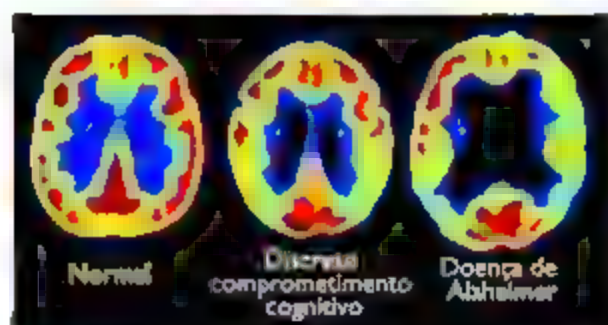



Figura 21.11 Imagens de tomografia por emissão de pósitrons (PET) que mostram níveis do metabolismo da glicose no cérebro. As cores vermelha e amarela mostram níveis mais elevados de metabolismo da glicose.

21.6 | VARIAÇÕES DE ENERGIA EM REAÇÕES NUCLEARES

Por que as energias associadas às reações nucleares são altas, de modo que em muitos casos as ordens de grandeza são maiores do que as associadas às reações químicas não nucleares? A resposta a essa pergunta começa com a célebre equação de Einstein da teoria da relatividade, que relaciona massa e energia.

$$E = mc^2 \qquad [21.22]$$

Nessa equação, E representa energia, m é a massa, e c, a velocidade da luz, $2{,}9979 \times 10^8$ m/s. Segundo essa equação, massa e energia são equivalentes e uma pode ser convertida na outra. Se um sistema perde massa, ele também perde energia; se ganha massa, ele também ganha energia. Como a constante de proporcionalidade entre energia e massa, c^2, é um número bem alto, até mesmo pequenas variações de massa são acompanhadas por grandes variações de energia.

As variações de massa nas reações químicas são muito pequenas para serem detectadas facilmente. Por exemplo, a variação de massa associada à combustão de um mol de CH_4 (processo exotérmico) é $-9{,}9 \times 10^{-9}$ g. Por ser a variação de massa tão pequena, é possível tratar as reações químicas como se as massas fossem conservadas (Seção 2.1).

As variações de massa e as variações de energia associadas às reações nucleares são muito maiores do que as das reações químicas. Por exemplo, a variação de massa seguinte ao decaimento radioativo de 1 mol de urânio-238 é 50 mil vezes maior que aquela para a combustão de CH_4. Vamos examinar a variação de energia para essa reação nuclear:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow \, ^{234}_{90}\text{Th} + \, ^{4}_{2}\text{He}$$

As massas dos núcleos são $^{238}_{92}$U, 238,0003 *uma*; $^{234}_{90}$Th, 233,9942 *uma*; e $^{4}_{2}$He, 4,0015 *uma*. A variação de massa, Δm, representa a massa total dos produtos menos a massa dos reagentes. A variação de massa para o decaimento de 1 mol de urânio-238 pode, então, ser expressa em gramas:

$$233{,}9942\text{ g} + 4{,}0015\text{ g} - 238{,}0003\text{ g} = -0{,}0046\text{ g}$$

O fato de o sistema ter perdido massa indica que o processo é exotérmico. Todas as reações nucleares espontâneas são exotérmicas.

A variação de energia por mol associada a essa reação é

$$\Delta E = \Delta(mc^2) = c^2 \Delta m$$

$$= (2{,}9979 \times 10^8\text{ m/s})^2(-0{,}0046\text{ g})\left(\frac{1\text{ kg}}{1\,000\text{ g}}\right)$$

$$= -4{,}1 \times 10^{11}\frac{\text{kg-m}^2}{\text{s}^2} = -4{,}1 \times 10^{11}\text{ J}$$

Observe que Δm é convertida em quilogramas, unidade SI de massa, para obter ΔE em joules, unidade SI de energia. O sinal negativo da variação de energia indica que a energia é liberada na reação — nesse caso, mais de 400 bilhões de joules por mol de urânio!

EXERCÍCIO RESOLVIDO 21.8

Cálculo da variação de massa em uma reação nuclear

Quanta energia é dispendida ou ganha quando um mol de cobalto-60 sofre decaimento beta: $^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow \, ^{60}_{28}\text{Ni} + \, ^{0}_{-1}\text{e}$? A massa de um átomo $^{60}_{27}$Co é 59,933819 *uma* e de um átomo $^{60}_{28}$Ni é 59,930788 *uma*.

SOLUÇÃO

Analise Devemos calcular a variação de energia em uma reação nuclear.

Planeje Em primeiro lugar, devemos calcular a variação de massa no processo. Temos as massas atômicas, mas precisamos das massas dos núcleos na reação. Vamos fazer esse cálculo considerando as massas dos elétrons que contribuem para as massas atômicas.

Resolva Um átomo de $^{60}_{27}Co$ tem 27 elétrons. A massa de um elétron é $5{,}4858 \times 10^{-4}$ *uma*. (Veja a lista de constantes fundamentais na contracapa final deste livro.) Subtraímos a massa dos 27 elétrons da massa do átomo de $^{60}_{27}Co$ para determinar a massa do *núcleo* de $^{60}_{27}Co$:

$$59{,}933819\ uma - (27)(5{,}4858 \times 10^{-4}\ uma)$$
$$= 59{,}919007\ uma\ (\text{ou } 59{,}919007\ g/mol)$$

Analogamente, para $^{60}_{28}Ni$, a massa do núcleo é:

$$59{,}930788\ uma - (28)(5{,}4858 \times 10^{-4}\ uma)$$
$$= 59{,}915428\ uma\ (\text{ou } 59{,}915428\ g/mol)$$

A variação de massa em uma reação nuclear é a massa total dos produtos menos a massa dos reagentes.

$$\Delta m = \text{massa do elétron} + \text{massa do núcleo de } ^{60}_{28}Ni - \text{massa do núcleo de } ^{60}_{27}Co = 0{,}00054858\ uma + 59{,}915428\ uma - 59{,}919007\ uma = -0{,}003030\ uma$$

Portanto, quando um mol de cobalto-60 decai,

$$\Delta m = -0{,}003030\ g$$

Como a massa diminui ($\Delta m < 0$), a energia é liberada ($\Delta E < 0$). A quantidade de energia liberada *por mol* de cobalto-60 é calculada pela Equação 21.22:

$$\Delta E = c^2 \Delta m$$
$$= (2{,}9979 \times 10^8\ m/s)^2(-0{,}003030\ g)\left(\frac{1\ kg}{1.000\ g}\right)$$
$$= -2{,}723 \times 10^{11} \frac{kg\text{-}m^2}{s^2} = -2{,}723 \times 10^{11}\ J$$

Para praticar: exercício 1

A reação nuclear que alimenta o gerador termelétrico de radioisótopos, mostrado na figura de abertura deste capítulo é $^{238}_{94}Pu \longrightarrow ^{234}_{92}U + ^{4}_{2}He$. As massas atômicas do plutônio-238 e do urânio-234 são 238,049554 *uma* e 234,040946 *uma*, respectivamente. A massa de uma partícula alfa é 4,001506 *uma*. Quanta energia em kJ é liberada quando 1,00 g de plutônio-238 decai para urânio-234?
(a) $2{,}27 \times 10^9$ kJ (b) $2{,}68 \times 10^9$ kJ (c) $3{,}10 \times 10^9$ kJ (d) $3{,}15 \times 10^9$ kJ (e) $7{,}37 \times 10^5$ kJ

Para praticar: exercício 2

A emissão de pósitron do ^{11}C, $^{11}_{6}C \longrightarrow ^{11}_{5}B + ^{0}_{1}e$ ocorre com liberação de $2{,}87 \times 10^{11}$ J por mol de ^{11}C. Qual é a variação de massa por mol de ^{11}C nessa reação nuclear? As massas de ^{11}B e ^{11}C são 11,009305 e 11,011434 *uma*, respectivamente.

ENERGIAS DE LIGAÇÃO NUCLEAR

Na década de 1930, cientistas descobriram que as massas dos núcleos são sempre menores do que as massas de cada núcleon do qual são compostos. Por exemplo, o núcleo do hélio-4 (uma partícula alfa) tem massa de 4,00150 *uma*. A massa de um próton é 1,00728 *uma*, e a de um nêutron, 1,00866 *uma*. Logo, dois prótons e dois nêutrons têm massa total de 4,03188 *uma*:

$$\text{Massa de dois prótons} = 2(1{,}00728\ uma) = 2{,}01456\ uma$$
$$\text{Massa de dois nêutrons} = 2(1{,}00866\ uma) = \underline{2{,}01732\ uma}$$
$$\text{Massa total} = 4{,}03188\ uma$$

A massa de cada núcleon é 0,03038 *uma* maior que a massa do núcleo de hélio-4:

$$\text{Massa de dois prótons e dois nêutrons} = 4{,}03188\ uma$$
$$\text{Massa do núcleo de } ^4_2He = \underline{4{,}00150\ uma}$$
$$\text{Diferença de massa } \Delta m = 0{,}03038\ uma$$

A diferença de massa entre um núcleo e os seus núcleons constituintes é chamada **defeito de massa**. Sua origem é entendida facilmente se considerarmos que a energia deve ser adicionada ao núcleo para quebrá-lo em prótons e nêutrons separados:

$$\text{Energia} + ^4_2He \longrightarrow 2\,^1_1H + 2\,^1_0n \qquad [21.23]$$

Segundo a relação de Einsten, a adição de energia a um sistema deve ser acompanhada por um aumento proporcional na massa. A variação de massa para a conversão de hélio-4 em núcleons separados é $\Delta m = 0{,}03038$ *uma*. Assim, a energia necessária para esse processo é:

$$\Delta E = c^2 \Delta m$$
$$= (2{,}9979 \times 10^8\ m/s)^2(0{,}03038\ uma)$$
$$\times \left(\frac{1\ g}{6{,}022 \times 10^{23}\ uma}\right)\left(\frac{1\ kg}{1.000\ g}\right)$$
$$= 4{,}534 \times 10^{-12}\ J$$

A energia necessária para separar um núcleo em seus núcleons é chamada **energia de ligação nuclear**. A **Tabela 21.7** compara o defeito de massa e a energia de ligação nuclear para três elementos.

Tabela 21.7 Defeito de massa e energias de ligação para três núcleos.

Núcleo	Massa de núcleo (*uma*)	Massa de cada núcleon (*uma*)	Defeito de massa (*uma*)	Energia de ligação (*J*)	Energia de ligação por núcleon (*J*)
$^{4}_{2}He$	4,00150	4,03188	0,03038	$4,53 \times 10^{-12}$	$1,13 \times 10^{-12}$
$^{56}_{26}Fe$	55,92068	56,44914	0,52846	$7,90 \times 10^{-11}$	$1,41 \times 10^{-12}$
$^{238}_{92}U$	238,00031	239,93451	1,93420	$2,89 \times 10^{-10}$	$1,21 \times 10^{-12}$

Reflita

A massa de um átomo de ferro-56 é 55,93494 *uma*. Por que esse número difere da massa do núcleo dada na Tabela 21.7?

Os valores das energias de ligação por núcleo podem ser usados para comparar as estabilidades de diversas combinações de núcleons (como dois prótons e dois nêutrons arranjados como $^{4}_{2}He$ ou $2\,^{2}_{1}H$. A **Figura 21.12** mostra um gráfico da energia de ligação por núcleon contra o número de massa. Em primeiro lugar, a energia de ligação média por núcleon aumenta em magnitude à medida que o número de massa aumenta, atingindo $1,4 \times 10^{-12}$ J para os núcleos cujos números de massa estão na vizinhança do ferro-56. A seguir, ela diminui lentamente até aproximadamente $1,2 \times 10^{-12}$ J para núcleos muito pesados. Essa tendência indica que os núcleos de números de massa intermediários estão mais fortemente ligados (e, portanto, mais estáveis) do que os com números de massa menores ou maiores.

Essa tendência tem duas consequências significativas: a primeira é que os núcleos mais pesados ganham estabilidade e, por isso, liberam energia se fragmentados em dois núcleos de tamanho médio. Esse processo, conhecido como **fissão**, é usado para gerar energia em usinas nucleares. Em segundo lugar, por conta do aumento acentuado observado no gráfico para pequenos valores de números de massa, quantidades ainda maiores de energia são liberadas se esses núcleos muito leves são combinados, ou fundidos, para originar núcleos mais massivos. Esse processo de **fusão** representa o processo crucial para a produção de energia no Sol e em outras estrelas.

Reflita

A fusão de dois núcleos estáveis com números de massa na casa do 100 poderia ser um processo que libera energia?

21.7 | ENERGIA NUCLEAR: FISSÃO

As usinas nucleares comerciais e a maioria das formas de armamento nuclear dependem do processo de fissão nuclear para as suas operações. A primeira fissão nuclear descoberta foi a do urânio-235. Esse núcleo, bem como os de urânio-233 e plutônio-239, sofrem fissão quando atingidos por um nêutron que se move lentamente (**Figura 21.13**).*

Um núcleo pesado pode ser dividido de diversas maneiras. Duas delas para a divisão do núcleo de urânio-235 são:

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{137}_{52}Te + ^{97}_{40}Zr + 2\,^{1}_{0}n \qquad [21.24]$$

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{142}_{56}Ba + ^{91}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n \qquad [21.25]$$

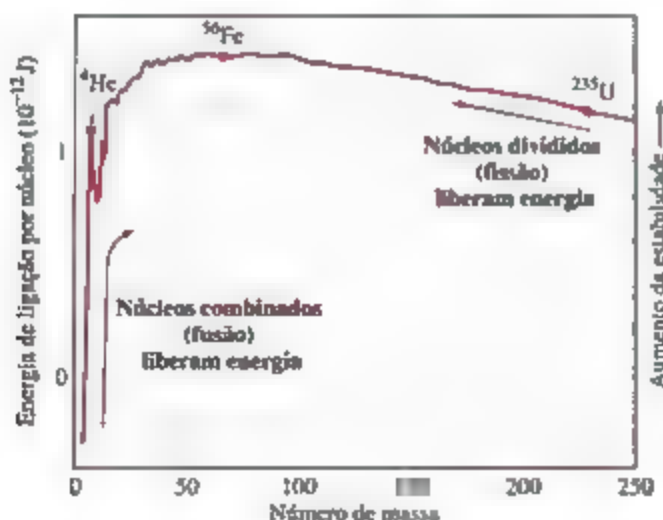



Figura 21.12 Energias de ligação nuclear. A energia de ligação média por núcleo, inicialmente, aumenta à medida que o número de massa aumenta e, em seguida, diminui lentamente. Por causa dessas tendências, a fusão de núcleos leves e a fissão de núcleos pesados são processos exotérmicos.

* Outros núcleos pesados podem ser induzidos à fissão. Entretanto, esses três são os únicos de importância prática.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a relação entre a soma dos números de massa nos dois lados desta reação?

Figura 21.13 Fissão do urânio-235. Esse é apenas um dos muitos padrões de fissão. Nesta reação, $3{,}5 \times 10^{-11}$ J de energia são liberados pelo núcleo de ^{235}U que é dividido.

Os núcleos produzidos nas equações 21.24 e 21.25 — chamados *produtos de fissão* — são radioativos e sofrem mais decaimento nuclear. Mais de 200 isótopos de 35 elementos distintos foram descobertos entre os produtos da fissão do urânio-235, a maioria dos quais são radioativos.

Nêutrons que se movem lentamente são necessários em uma fissão porque esse processo envolve absorção inicial do nêutron pelo núcleo. O núcleo mais maciço resultante costuma ser instável e sofre fissão espontânea. Nêutrons rápidos tendem a ricochetear no núcleo, provocando pouca fissão.

Note que os coeficientes dos nêutrons produzidos nas equações 21.24 e 21.25 são 2 e 3. Em média, 2,4 nêutrons são produzidos por fissão de urânio-235. Se uma fissão produz dois nêutrons, estes podem gerar duas fissões adicionais, cada qual resultando em dois nêutrons. Dessa forma, os quatro nêutrons liberados podem produzir quatro fissões, e assim por diante, conforme a **Figura 21.14**. O número de fissões e a energia liberada sofrem rápido incremento, e, se o processo não for controlado, o resultado é uma explosão violenta. As reações que se multiplicam dessa maneira são conhecidas como **reações em cadeia**.

Para que uma reação de fissão em cadeia ocorra, a amostra do material físsil deve ter certa massa mínima. Caso contrário, os nêutrons escapam da amostra antes de atingir outros núcleos e provocar fissão adicional. A quantidade mínima de material físsil, suficiente para manter a reação em cadeia com velocidade constante de fissão, é chamada de **massa crítica**. Quando há massa crítica de material, em média um nêutron de cada fissão é subsequentemente eficaz na produção de outra fissão, e a fissão continua a uma velocidade constante e controlável. A massa crítica do urânio-235 é aproximadamente 50 kg para uma esfera do metal.*

Se mais do que uma massa crítica de material físsil estiver presente, poucos nêutrons vão escapar. Assim, a reação em cadeia multiplica o número de fissões, podendo levar a uma explosão nuclear. Uma massa superior à crítica

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se a seguinte figura fosse estendida para mais uma geração para baixo, quantos nêutrons seriam produzidos?

Figura 21.14 Reação de fissão em cadeia.

é denominada **massa supercrítica**. O efeito da massa em uma reação de fissão é ilustrado na **Figura 21.15**.

A **Figura 21.16** mostra a representação esquemática da primeira bomba atômica usada em guerra, de codinome *Little Boy*, que foi jogada em Hiroshima, no Japão, em 6 de agosto de 1945. A bomba continha cerca de 64 kg de urânio-235, separado do urânio-238 não físsil primariamente por difusão gasosa de hexafluoreto de urânio, UF_6 ∞∞ (Seção 10.8). Para desencadear a reação de fissão, duas massas subcríticas de urânio-235 são unidas por meio de explosivos químicos. Essa combinação forma uma massa supercrítica, que leva a uma reação em cadeia rápida e sem controle e, finalmente, uma explosão nuclear. A energia liberada pela bomba jogada em Hiroshima era equivalente à energia liberada por 16 mil toneladas de TNT (por isso, chamada de bomba

* O valor exato da massa crítica depende da forma da substância radioativa. A massa crítica pode ser reduzida, caso o radioisótopo esteja envolto por um material que reflita alguns nêutrons.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual destes cenários de criticidade — subcrítico, crítico ou supercrítico — é desejável em uma usina nuclear que gera eletricidade?

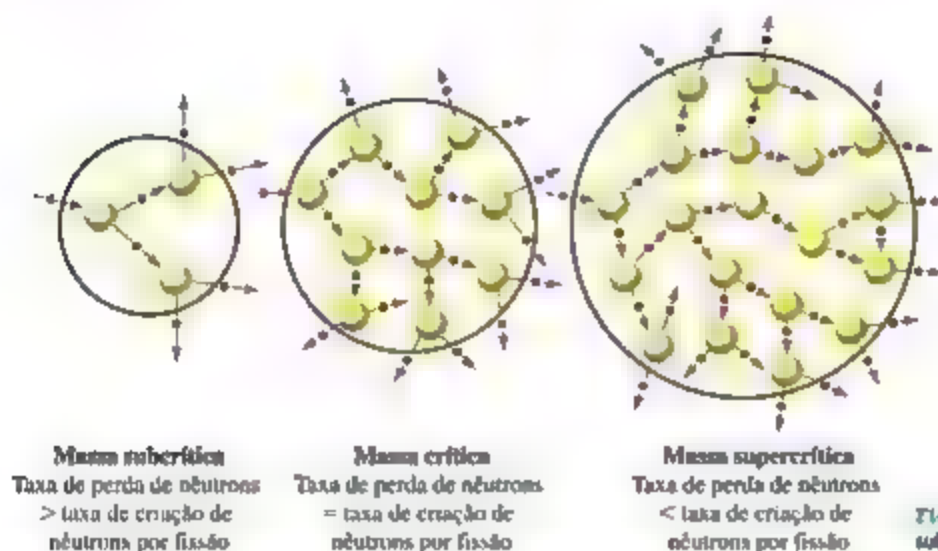



Figura 21.15 Fissão nuclear subcrítica, crítica e supercrítica.

de *16 quilotons*). Infelizmente, o projeto básico de uma bomba atômica com base na fissão é bastante simples e os materiais físseis são potencialmente disponíveis para qualquer país que tenha um reator nuclear. A combinação da simplicidade no projeto com a disponibilidade dos materiais gerou preocupações internacionais sobre a proliferação de armas atômicas.

Figura 21.16 Representação esquemática de uma bomba atômica. Um explosivo convencional é usado para unir duas massas subcríticas e formar uma massa supercrítica.

REATORES NUCLEARES

Usinas nucleares utilizam fissão nuclear para gerar energia. O núcleo de um reator nuclear comum consiste em quatro componentes principais: elementos combustíveis, bastões de controle, um moderador e um refrigerante

A fissão de urânio-235 foi atingida pela primeira vez no final da década de 1930, por Enrico Fermi e seus colegas em Roma, e pouco depois disso por Otto Hahn e seus colaboradores, em Berlim. Ambos os grupos tentavam produzir elementos transurânicos. Em 1938, Hahn identificou o bário entre seus produtos de reação, mas ficou intrigado com essa observação e duvidou da identificação, porque a presença desse elemento químico era muito inesperada. Ele enviou uma carta detalhando seus experimentos a Lise Meitner, uma antiga colaboradora, que tinha sido forçada a deixar a Alemanha em razão do antissemitismo do Terceiro Reich e se estabelecera na Suécia. Ela suspeitou que o experimento de Hahn indicava a ocorrência de um novo processo nuclear em que o urânio-235 se dividia. Ela chamou esse processo de *fissão nuclear*.

Meitner escreveu sobre essa descoberta para seu sobrinho, Otto Frisch, um físico que trabalhava no Instituto Niels Bohr, em Copenhagen, na Dinamarca. Ele repetiu o experimento, seguindo as observações de Hahn, e descobriu que quantidades muito elevadas de energia estavam envolvidas. Em janeiro de 1939, Meitner e Frisch publicaram um breve artigo descrevendo essa nova reação. Em março de 1939, Leo Szilard e Walter Zinn da Universidade de Columbia descobriram que mais nêutrons são produzidos do que usados em cada fissão. Como vimos, isso provoca um processo de reação em cadeia.

As notícias dessas descobertas e o reconhecimento do seu potencial uso em explosivos espalharam-se rapidamente na comunidade científica. Vários cientistas finalmente persuadiram Albert Einstein, o físico mais famoso da época, a escrever uma carta

para o Presidente Roosevelt explicando as implicações dessas descobertas. A carta de Einstein, escrita em agosto de 1939, destacava as possíveis aplicações militares da fissão nuclear e enfatizava o perigo que esse tipo de armamento implicaria, caso fosse desenvolvido pelos nazistas. Roosevelt julgou essencial que os Estados Unidos investigassem a possibilidade de viabilizar tais armas. Mais tarde, em 1941, foi tomada a decisão de construir uma bomba com base na reação de fissão. Um enorme projeto de pesquisa teve início, conhecido como Projeto Manhattan.

Em 2 de dezembro de 1942, a primeira reação em cadeia de fissão artificial autossustentável foi atingida em uma quadra de *squash* abandonada, na Universidade de Chicago. Essa realização levou ao desenvolvimento da primeira bomba atômica, no Laboratório Nacional de Los Alamos, no Novo México, em julho de 1945 (**Figura 21.17**). Em agosto de 1945, os Estados Unidos jogaram bombas atômicas em duas cidades japonesas, Hiroshima e Nagasaki. Tinha início a era nuclear, ainda que de forma infelizmente destrutiva. Desde então, a humanidade tem lutado com o conflito entre o potencial positivo da energia nuclear e seu aterrorizante potencial como uma arma.

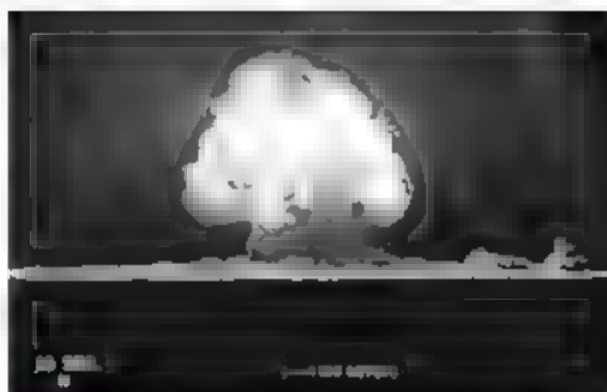



Figura 21.17 Teste Trinity para a bomba atômica desenvolvida durante a Segunda Guerra Mundial. A primeira explosão nuclear realizada pelo homem ocorreu em 16 de julho de 1945, no campo de prova de Alamogordo, no Novo México.

primário (**Figura 21.18**). O combustível é uma substância físsil, como o urânio-235. A ocorrência natural do isótopo de urânio-235 é de apenas 0,7, muito baixa para sustentar uma reação em cadeia na maioria dos reatores. Consequentemente, para uso em um reator, o teor de ^{235}U do combustível deve ser enriquecido em 3 a 5%. Os *elementos combustíveis* contêm urânio enriquecido na forma de pastilhas de UO_2 envoltos em tubos de zircônio ou aço inoxidável.

Os *bastões de controle* são compostos de materiais que absorvem nêutrons, como o boro-10 ou uma liga de prata, índio e cádmio. Esses bastões regulam o fluxo de nêutrons para manter a reação em cadeia autossustentável, ao mesmo tempo em que evitam o superaquecimento do núcleo do reator.*

Acionamento dos bastões de controle

Bastões de controle

Elementos combustíveis

Água atua como moderador e refrigerante

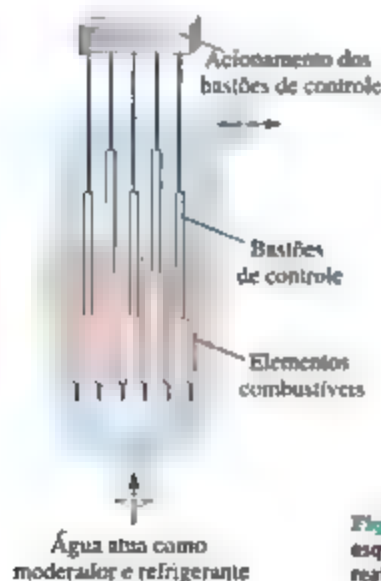



Figura 21.18 Diagrama esquemático do núcleo de um reator de água pressurizada.

A probabilidade de um nêutron desencadear a fissão de um núcleo de ^{235}U depende da sua velocidade. Os que são produzidos por fissão têm altas velocidades (normalmente acima de 10.000 km/s). A função do *moderador* é reduzir a velocidade dos nêutrons (a alguns quilômetros por segundo) de forma que possam ser capturados mais facilmente pelos núcleos fissionáveis. O moderador mais comum é água ou grafite.

O *refrigerante primário* é uma substância que retira, do núcleo do reator, o calor gerado pela fissão nuclear em cadeia. Em um *reator de água pressurizada*, que é o tipo mais comum de uso comercial, a água age simultaneamente como o moderador e o refrigerante primário.

O projeto de uma usina nuclear é praticamente igual ao de uma usina de energia que queima combustível fóssil (exceto quando o queimador é substituído pelo núcleo de um reator). O projeto de usina nuclear apresentado na **Figura 21.19**, um reator de água pressurizada, é atualmente o mais popular. O refrigerante primário passa pelo núcleo do reator em um sistema fechado, minimizando a chance de que produtos radioativos possam escapar do núcleo. Como medida de precaução adicional, o reator é circundado por uma *câmara de contenção* para proteger os trabalhadores da usina e os residentes da vizinhança, bem como para protegê-lo de forças externas. Após passar pelo núcleo do reator, o refrigerante primário muito quente atravessa um trocador de calor, em que grande parte do calor é transferida para um *refrigerante secundário*, convertendo o último ao vapor de alta pressão, usado para

* O núcleo do reator não vai atingir níveis supercríticos e explodir com a violência de uma bomba atômica porque a concentração de urânio-235 é muito baixa. Entretanto, se houver superaquecimento do núcleo, poderá ocorrer estrago suficiente e liberação de materiais radioativos no meio ambiente.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que os projetos de energia nuclear estão sempre localizados perto de grande volume de água?

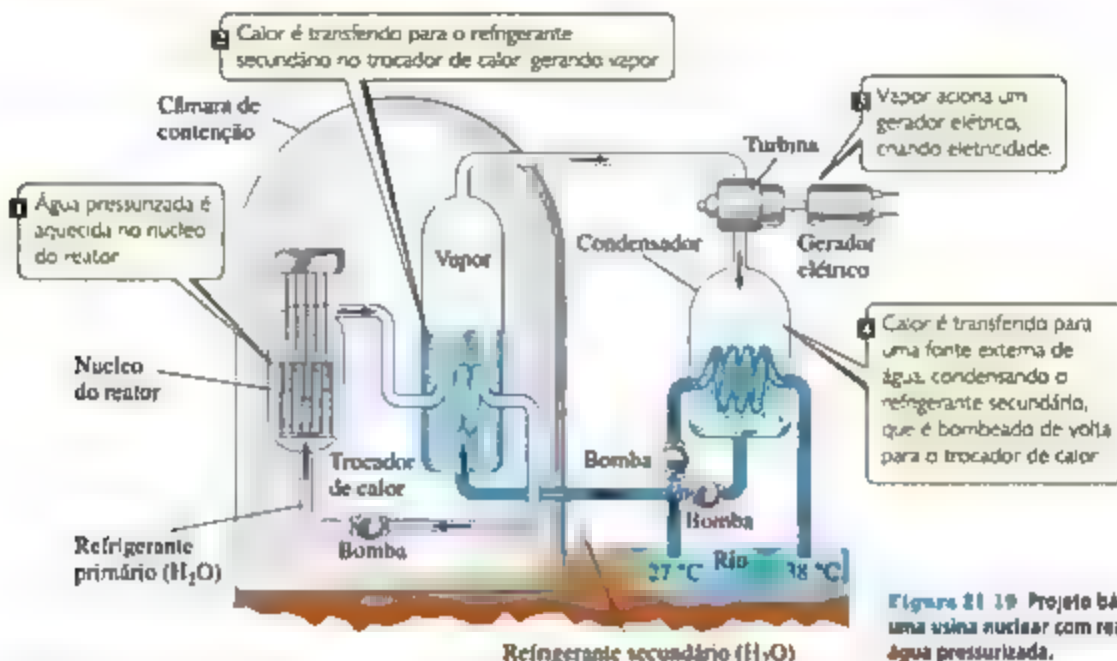



Figura 21.19 Projeto básico de uma usina nuclear com reator de água pressurizada.

acionar uma turbina. O refrigerante secundário é, então, condensado por transferência de calor para uma fonte externa de água, como um lago ou rio.

Cerca de dois terços dos reatores comerciais são reatores de água pressurizada, mas existem diversas variações desse projeto básico, cada qual com vantagens e desvantagens. Um *reator de água fervente* gera vapor por meio da ebulição do refrigerante primário, tornando desnecessário o uso de um refrigerante secundário. Reatores de água pressurizada e de água fervente são referidos coletivamente como *reatores de água leve*, porque usam H_2O como moderador e refrigerante primário. Já um *reator de água pesada* usa D_2O (D = deutério, ^2H) como moderador e refrigerante primário, enquanto um *reator refrigerado a gás* utiliza um gás, normalmente CO_2, como refrigerante primário, e grafite como moderador. O uso de D_2O e grafite como moderadores tem a vantagem de ambas as substâncias absorverem menos nêutrons do que H_2O. Consequentemente, o combustível de urânio não precisa ser tão enriquecido.

Em um *reator de leito de esferas de alta temperatura*, os elementos combustíveis são esferas (*pebbles*) do tamanho aproximado de uma laranja (**Figura 21.20**). Essas esferas são feitas de grafite, que atuam como o moderador, e milhares de minúsculas partículas de combustível são inseridas em cada uma delas. Cada partícula de combustível representa um núcleo de material físsil, normalmente ^{235}U na forma de UO_2, cercado por carbono e revestido por um material cerâmico, como SiC. Centenas de milhares dessas esferas são compactadas sem muita pressão no núcleo do

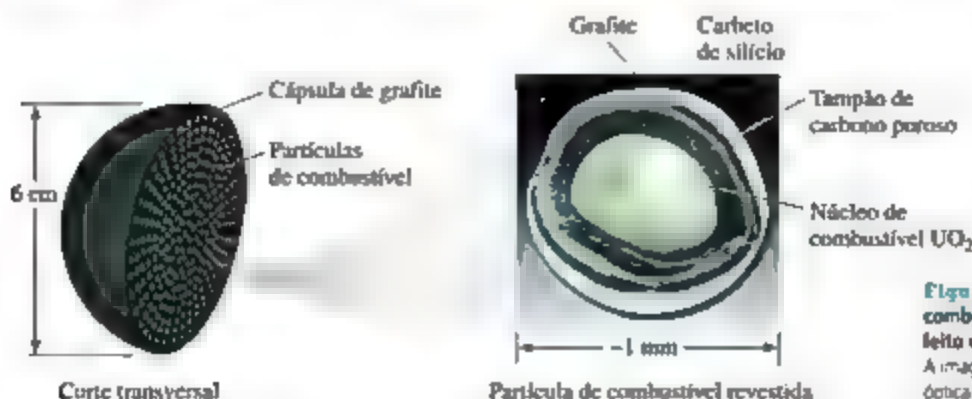



Figura 21.20 Esferas de combustível usadas em um reator de leito de esferas de alta temperatura. A imagem à direita é uma microscopia óptica de uma partícula de combustível.

reator, de modo que gás hélio flua por meio delas, agindo como refrigerante primário. O núcleo do reator opera em temperaturas consideravelmente mais elevadas do que em um reator de água leve, aproximando-se de 950 °C. Um reator de leito de esferas não está sujeito à explosões de vapor e não precisa ser desligado para reabastecimento. Engenheiros podem remover as esferas gastas do fundo do núcleo do reator e adicionar outras novas pelo topo. Esse projeto é relativamente recente e ainda não está em uso comercial.

RESÍDUOS NUCLEARES

Os produtos da fissão que se acumulam à medida que o reator opera reduzem sua eficiência pela captura de nêutrons. Por essa razão, os reatores de uso comercial precisam ser paralisados periodicamente para que o combustível nuclear possa ser trocado ou reprocessado. Quando removidos do reator, os elementos combustíveis são inicialmente muito reativos. O plano original era que fossem estocados por vários meses em reservatórios na própria área do reator, permitindo assim o decaimento de núcleos radioativos de vida curta. Seriam, então, transportados em recipientes protegidos para usinas de reprocessamento, onde o combustível não gasto seria separado dos produtos de fissão. Entretanto, esse tipo de usina tem passado por dificuldades operacionais, e existe intensa oposição ao transporte de resíduos nucleares por rodovias e ferrovias dos Estados Unidos.

Ainda que as dificuldades de transporte possam ser superadas, o alto nível de radioatividade do combustível gasto torna o reprocessamento uma operação perigosa. Atualmente, os elementos combustíveis gastos são mantidos em depósitos na própria área dos reatores nos Estados Unidos, mas reprocessados em países como França, Rússia, Reino Unido, Índia e Japão.

A armazenagem de combustível nuclear gasto representa um grave problema porque produtos de fissão são extremamente radioativos. Estima-se que sejam necessárias 10 meias-vidas para que sua radioatividade atinja níveis aceitáveis à exposição biológica. Com base na meia-vida de 28,8 anos do estrôncio-90, um dos produtos de vida mais longa e de maior periculosidade, os resíduos devem ser estocados por 300 anos. O plutônio-239 é um dos derivados presentes em elementos combustíveis gastos e formado pela absorção de um nêutron pelo urânio-238, seguido por duas emissões beta sucessivas. (Lembramos que a maior parte do urânio nos elementos combustíveis é urânio-239.) Se os elementos forem reprocessados, o plutônio-238 será amplamente recuperado porque poderá ser usado como combustível nuclear. Caso contrário, a armazenagem deve ocorrer por um período muito longo, uma vez que o plutônio-239 tem meia-vida de 24 mil anos.

Um *reator regenerador rápido* oferece uma alternativa para obter mais potência de fontes de urânio e talvez reduzir resíduos radioativos. Esse tipo de reator é chamado dessa maneira por criar mais material físsil do que o consumido (*breed*). O reator opera sem um moderador; isso significa que os nêutrons utilizados não são desacelerados. Para capturar os nêutrons rápidos, o combustível deve ser altamente enriquecido, tanto com urânio-235 quanto com plutônio-239. A água não servirá como refrigerante primário porque moderaria os nêutrons; por isso, utiliza-se um metal líquido, normalmente o sódio. O núcleo é cercado por um manto de urânio-238 que captura os nêutrons que escapam do núcleo, produzindo plutônio-239 nesse processo. O plutônio pode ser separado depois por reprocessamento e utilizado como combustível em um ciclo futuro.

Uma vez que os nêutrons rápidos são mais eficazes no decaimento de muitos nuclídeos radioativos, o material separado do urânio e do plutônio durante o reprocessamento é menos radioativo do que os resíduos de outros reatores. No entanto, a geração de níveis relativamente elevados de plutônio combinada à necessidade de reprocessamento representa um problema em relação a não proliferação nuclear. Assim, fatores políticos associados a preocupações crescentes com a segurança e custos operacionais mais elevados tornam bastante raros os reatores regeneradores rápidos.

Um número considerável de pesquisas tem sido dedicado a uma destinação final segura de resíduos radioativos. No momento, as possibilidades mais atrativas parecem ser a formação de vidro, cerâmica ou rochas sintéticas a partir dos dejetos, como meio de imobilizá-los. Esses materiais sólidos seriam, então, colocados em recipientes de alta resistência à corrosão e durabilidade, sendo enterrados em grande profundidade. O Departamento de Energia dos Estados Unidos havia designado a Yucca Mountain, em Nevada, como um possível local de descarte, e as obras no local seguiam em ritmo intenso. Entretanto, em 2010, o projeto foi suspenso por questões tecnológicas e políticas. A solução no longo prazo para a armazenagem de resíduos nucleares nos Estados Unidos continua incerta. Independentemente da resolução final, deverão existir garantias de que os sólidos e os seus recipientes não vão rachar em razão do calor gerado pelo decaimento nuclear, permitindo que a radioatividade chegue aos poços de águas subterrâneas.

Apesar de tantas dificuldades, a energia nuclear vem recuperando sua condição como fonte de energia. A preocupação com as alterações climáticas causadas pela escalada dos níveis de CO_2 na atmosfera ∞ (Seção 18.2) tem intensificado o apoio à energia nuclear como importante fonte de energia no futuro. O aumento da demanda por energia em países de rápido desenvolvimento, em especial a China, provocou um pico de construção de novas usinas nucleares nessas partes do mundo.

21.8 | ENERGIA NUCLEAR: FUSÃO

Energia é produzida quando núcleos leves são fundidos em núcleos mais pesados. Reações desse tipo são responsáveis pela energia produzida pelo Sol. Estudos

espectroscópicos indicam que o Sol é composto por 73% de H, 26% de He e apenas 1% de todos os outros elementos. Entre os vários processos de fusão que se acredita ocorrer, podemos listar os seguintes.

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{2}_{1}H + ^{0}_{+1}e \qquad [21.26]$$

$$^{1}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He \qquad [21.27]$$

$$^{3}_{2}He + ^{3}_{2}He \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\,^{1}_{1}H \qquad [21.28]$$

$$^{3}_{2}He + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{0}_{+1}e \qquad [21.29]$$

A fusão é uma alternativa atrativa como fonte de energia por causa da disponibilidade de isótopos mais leves na Terra e porque, de modo geral, os produtos da fusão não são radioativos. Apesar disso, atualmente, a fusão não é usada para gerar energia. O problema é que, para que ocorra a fusão de dois núcleos, são necessárias temperaturas e pressões extremamente altas para superar a repulsão eletrostática entre os núcleos. Por isso, as reações de fusão também são conhecidas como **reações termonucleares**. A temperatura mais baixa requerida para qualquer fusão é de aproximadamente 40.000.000 K, necessária para fundir deutério e trítio:

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n \qquad [21.30]$$

Temperaturas altas assim têm sido atingidas quando se usa uma bomba atômica para iniciar o processo de fusão. Trata-se do princípio operacional de uma bomba termonuclear ou de hidrogênio. Entretanto, essa abordagem é obviamente inaceitável para uma usina geradora de energia.*

Inúmeros problemas devem ser solucionados antes que a fusão possa se tornar uma fonte de energia prática. Além das altas temperaturas necessárias para iniciar a reação, existe a questão de restringir a reação. Nenhum material estrutural conhecido é capaz de resistir às enormes temperaturas necessárias à fusão. As pesquisas têm focado o uso de aparelhos chamados *tokamak*, que utilizam campos magnéticos fortes para conter e aquecer uma reação. Temperaturas de aproximadamente 100.000.000 K têm sido atingidas em um tokamak, mas os pesquisadores ainda não conseguiram gerar mais energia do que a consumida por um período sustentado de tempo.

21.9 | RADIAÇÃO NO MEIO AMBIENTE E NOS SISTEMAS VIVOS

Somos continuamente bombardeados por radiação de fontes naturais e artificiais. Estamos expostos às radiações infravermelha, ultravioleta e visível provenientes do Sol; micro-ondas dos fornos de micro-ondas; raios X de vários procedimentos médicos; e radioatividade de materiais naturais (**Tabela 21.8**). É necessária a compreensão das diferentes energias dessas várias espécies de radiação para entender seus vários efeitos sobre a matéria.

Quando a matéria absorve radiação, esta energia pode provocar excitação ou ionização dos átomos na matéria. De modo geral, a radiação que provoca ionização, chamada **radiação ionizante**, é muito mais prejudicial aos sistemas biológicos do que aquela que não provoca ionização. Esta, chamada **radiação não ionizante**, costuma ser de menor energia, como a radiação eletromagnética de radiofrequência ∞ (Seção 6.7), ou nêutrons que se movem lentamente.

Muitos tecidos vivos contêm no mínimo 70% de água em massa. Quando são irradiados, a maioria da energia da radiação é absorvida pelas moléculas de água. Portanto, é comum definir a radiação ionizante como a que pode ionizar a água, um processo que requer energia mínima de 1.216 kJ/mol. Os raios alfa, beta e gama (bem como os

Tabela 21.8 Abundâncias médias e atividades de radionuclídeos naturais.[a]

	Potássio-40	Rubídio-87	Tório-232	Urânio-238
Abundância elementar no solo (ppm)	28.000	112	10,7	2,8
Atividade no solo (Bq/kg)	870	102	43	35
Concentração elementar no oceano (mg/L)	339	0,12	1×10^{-7}	0,0032
Atividade no oceano (Bq/L)	12	0,11	4×10^{-7}	0,040
Abundância elementar em sedimentos oceânicos (ppm)	17.000	—	5,0	1,0
Atividade em sedimentos oceânicos (Bq/kg)	500	—	20	12
Atividade no corpo humano (Bq)	4.000	600	0,08	0,4[b]

[a] Dados extraídos de *Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States*, Report 93, 1987 e Report 160, 2009, National Council on Radiation Protection.

[b] Inclui chumbo-210 e polônio-210, núcleos filhos do urânio-238.

* Historicamente, uma arma nuclear baseada exclusivamente em um processo de fissão para liberar energia é chamada de bomba atômica, enquanto aquela que também libera energia por meio de uma reação de fusão é chamada de bomba de hidrogênio.

Os elementos mais leves — hidrogênio e hélio, junto com quantidades muito pequenas de lítio e berílio — foram formados a partir da expansão do universo, logo após o Big Bang. Todos os elementos mais pesados devem sua existência a reações nucleares que ocorrem em estrelas. Porém, esses elementos mais pesados não foram todos criados igualmente. Em nosso sistema solar, por exemplo, carbono e oxigênio são um milhão de vezes mais abundantes do que lítio e boro, e mais de 100 milhões de vezes mais abundante que o berílio (**Figura 21.21**)[4] Na verdade, entre os elementos mais pesados que o hélio, os mais abundantes são carbono e oxigênio. Trata-se de mais do que mera curiosidade acadêmica, dado o fato de que esses elementos, junto com o hidrogênio, são os mais importantes para a vida na Terra. Agora, vamos analisar os fatores responsáveis para a abundância relativamente alta de carbono e oxigênio no universo.

Uma estrela nasce de uma nuvem de gás e poeira chamada de *nebulosa*. Sob condições adequadas, forças gravitacionais provocam o colapso da nuvem, e a densidade e a temperatura em seu núcleo sobem até se iniciar a fusão nuclear. Os núcleos de hidrogênio são fundidos para formar deutério, ${}^{2}_{1}H$, e finalmente ${}^{4}_{2}He$, por meio das reações apresentadas nas equações 21.26 a 21.29. Visto que ${}^{4}_{2}He$ tem energia de ligação maior do que qualquer um de seus vizinhos imediatos (Figura 21.12), essas reações liberam enorme quantidade de energia. Esse processo, chamado de *queima de hidrogênio*, é o dominante pela maior parte do tempo de vida de uma estrela.

Quando o suprimento de hidrogênio de uma estrela está quase esgotado, várias mudanças importantes ocorrem à medida que a estrela entra na próxima fase de sua vida e transforma-se em uma *gigante vermelha*. A diminuição da fusão nuclear leva o núcleo à contração, desencadeando uma elevação na temperatura e na pressão do núcleo. Ao mesmo tempo, as regiões externas se expandem e resfriam o suficiente para fazer a estrela emitir luz vermelha (por isso o nome *gigante vermelha*). Agora, a estrela deve usar núcleos de ${}^{4}_{2}He$ como combustível. A reação mais simples que pode ocorrer no núcleo rico em He — a fusão de duas partículas alfa para formar um núcleo de ${}^{8}_{4}Be$ — realmente ocorre. A energia de ligação por núcleon para ${}^{4}_{2}He$ é ligeiramente menor do que para ${}^{8}_{4}Be$, de modo que esse processo de fusão é ligeiramente endotérmico. O núcleo de ${}^{8}_{4}Be$ é altamente instável (meia-vida de 7×10^{-17} s) e, assim, é desfeito quase que de imediato. No entanto, em uma pequena fração dos casos, um terceiro ${}^{4}_{2}He$ colide com um núcleo de ${}^{8}_{4}Be$ antes do decaimento, formando carbono-12 durante o *processo triplo alfa*:

$$ {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{8}_{4}Be $$

$$ {}^{8}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}_{6}C $$

Parte dos núcleos de ${}^{12}_{6}C$ continuam a reagir com partículas alfa formando oxigênio-16:

$$ {}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{16}_{8}O $$

Essa etapa da fusão nuclear é chamada de *queima de hélio*. Observe que o carbono, elemento 6, é formado sem a formação prévia dos elementos 3, 4 e 5, explicando em parte sua abundância extraordinariamente baixa. O nitrogênio é relativamente abundante porque pode ser produzido a partir do carbono por uma série de reações envolvendo captura de prótons e emissão de pósitrons.

A maioria das estrelas perde gradualmente calor e brilho à medida que o hélio é convertido a carbono e oxigênio, terminando suas vidas como *anãs brancas*, uma fase em que se tornam incrivelmente densas — de modo geral, cerca de um milhão de vezes mais densas que o Sol. A densidade extrema das anãs brancas é acompanhada por temperaturas e pressões muito altas no núcleo, onde uma variedade de processos de fusão leva à síntese dos elementos do neônio ao enxofre. Essas reações de fusão são conhecidas coletivamente como *queima avançada*.

Eventualmente, elementos progressivamente mais pesados são formados no núcleo até se tornarem predominantemente ${}^{56}Fe$, como mostrado na **Figura 21.22**. Por esse ser um núcleo tão estável, a fusão adicional de núcleos mais pesados consome em vez de liberar energia. Quando isso acontece, as reações de fusão que energizam a estrela diminuem, e forças gravitacionais imensas levam a um colapso drástico chamado de *explosão de supernova*. A captura de nêutrons, associada aos decaimentos radioativos subsequentes nos momentos finais de tal estrela, é responsável pela presença de todos os elementos mais pesados que ferro e níquel.

Sem esses eventos drásticos das supernovas na história passada do universo, elementos mais pesados que nos são tão familiares, como prata, ouro, iodo, chumbo e urânio, não existiriam.

Exercícios relacionados: 21.73, 21.75

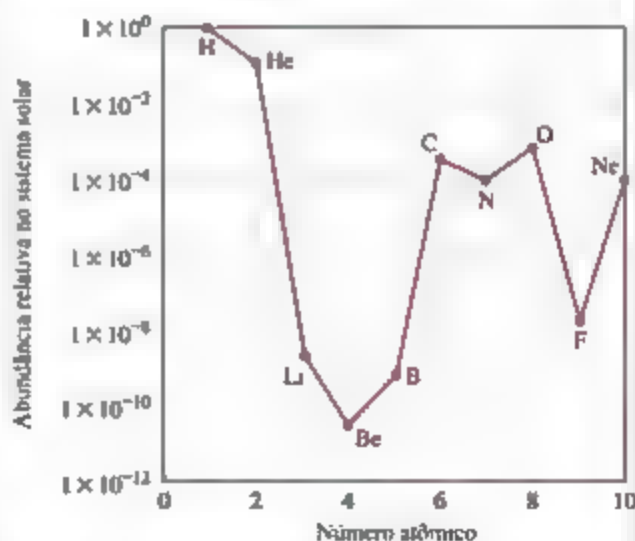



Figura 21.21 Abundância relativa de elementos 1-10 no sistema solar. Observe a escala logarítmica utilizada para o eixo *y*.

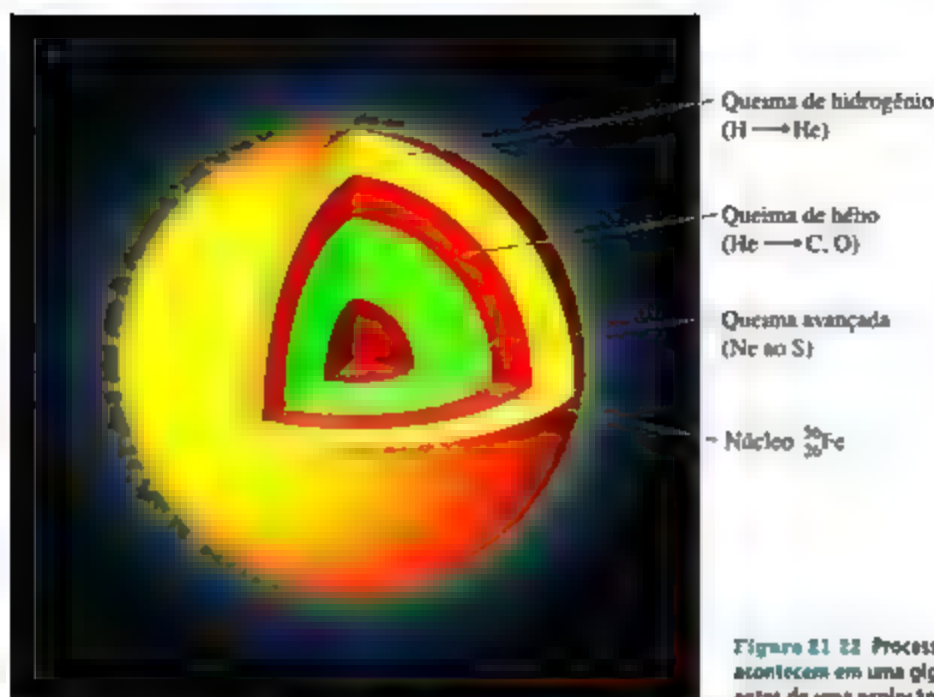



Figura 21.22 Processos de fusão que acontecem em uma gigante vermelha pouco antes de uma explosão de supernova.

raios X e a radiação ultravioleta de alta energia) possuem energias acima dessa quantidade e são, consequentemente, formas de radiação ionizante.

Quando a radiação ionizante passa pelos tecidos vivos, os elétrons são removidos das moléculas de água, formando íons H_2O^+ altamente reativos. Um íon H_2O^+ pode reagir com outra molécula de água para formar um íon H_3O^+ e uma molécula neutra OH:

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH \qquad [21.31]$$

A molécula de OH é instável e altamente reativa, sendo classificada como um **radical livre**, uma substância com um ou mais elétrons desemparelhados, como pode ser visto na estrutura de Lewis ($\cdot\ddot{\underset{..}{O}}-H$). A molécula de OH também é chamada de *radical hidroxil*, e a presença do elétron desemparelhado costuma ser enfatizada ao escrever as espécies com um único ponto, $\cdot OH$. Em células e tecidos, esses radicais podem atacar biomoléculas para produzir novos radicais livres, os quais, por sua vez, ainda atacam outras biomoléculas. Portanto, a formação de um único radical hidroxil via Equação 21.31 pode iniciar um grande número de reações químicas que, no fim, são capazes de romper as operações normais das células.

O estrago produzido pela radiação depende da: atividade e da energia da radiação, tempo de exposição e se a fonte está dentro ou fora do corpo. Os raios gama são particularmente prejudiciais fora do corpo, porque penetram o tecido humano com facilidade, exatamente como os raios X. Assim, seus danos não estão limitados à pele. Por outro lado, muitos raios alfa são bloqueados pela pele, e os raios beta são capazes de penetrar apenas cerca de 1 cm além da superfície da pele (**Figura 21.23**). Nenhum

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que os raios alfa são muito mais danosos quando a fonte de radiações está localizada dentro do corpo?

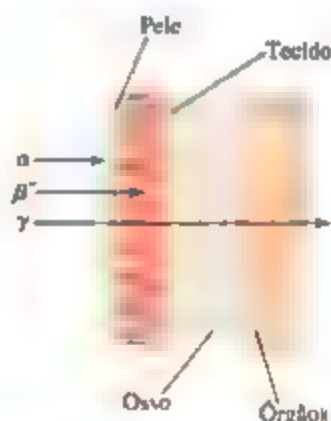



Figura 21.23 Habilidades relativas de penetração da radiação alfa, beta e gama.

deles é tão perigoso quanto os raios gama, *a menos que*, de alguma forma, a fonte de radiação penetre no corpo. Dentro do corpo, os raios alfa são especialmente perigosos, porque transferem facilmente suas energias aos tecidos vizinhos, provocando dano considerável.

De modo geral, os tecidos mais prejudicados pela radiação são os que se reproduzem rapidamente, como a medula óssea, os tecidos formadores de sangue e os nódulos linfáticos. O principal efeito da exposição prolongada a baixas doses de radiação é o câncer, doença causada pelo

dano ao mecanismo que regula o crescimento das células, induzindo-as a se reproduzirem de maneira incontrolável. A leucemia, caracterizada pelo crescimento excessivo dos glóbulos brancos, provavelmente é o principal tipo de câncer associado à radiação.

A respeito dos efeitos biológicos da radiação, é importante determinar se algum nível de exposição é seguro. Infelizmente, somos frustrados nas tentativas de estabelecer padrões realísticos, porque não entendemos plenamente os efeitos da exposição por longos períodos à radiação. Cientistas preocupados em estabelecer padrões saudáveis têm usado a hipótese de que os efeitos da radiação são proporcionais à exposição. Supõe-se que *qualquer* quantidade de radiação provoque algum risco finito de lesão, e os efeitos de altas taxas de dosagem são extrapolados para doses mais baixas. Entretanto, alguns cientistas acreditam que existe um limite abaixo do qual não existem riscos na radiação. Até que evidências científicas nos permitam decidir sobre a matéria com alguma confiança, é mais seguro supor que mesmo níveis baixos de radiação apresentam certo perigo.

DOSES DE RADIAÇÃO

Duas unidades costumam ser usadas para medir a quantidade de exposição à radiação. O **gray** (Gy), unidade SI de dose absorvida, corresponde à absorção de 1 J de energia por quilograma de tecido. O **rad** (dose absorvida de radiação) corresponde à absorção de 1×10^{-2} J de energia por quilograma de tecido. Portanto, 1 Gy = 100 rads. O rad é a unidade mais utilizada na medicina.

Nem todas as formas de radiação provocam danos aos materiais biológicos com a mesma eficiência, ainda que ocorra o mesmo nível de exposição. Um rad de radiação alfa, por exemplo, pode ser mais prejudicial do que um rad de radiação beta. Para corrigir essas diferenças, a dose de radiação é multiplicada por um fator que mede o dano biológico relativo, causado pela radiação. Esse fator de multiplicação é conhecido como *efetividade biológica relativa*, *EBR*, e equivale a aproximadamente 1 para a radiação gama e beta, e 10 para a radiação alfa.

O valor exato da EBR varia conforme a taxa da dose, a dose total e o tipo de tecido afetado. O produto da dose de radiação em rads e a EBR da radiação fornecem a dose efetiva em unidades de **rem** (equivalente em *roentgens* por ser vivo):

$$\text{Número de rems} = (\text{número de rads})\ (\text{EBR}) \qquad [21.32]$$

A unidade SI para dosagem efetiva é o *sievert* (Sv), obtida ao multiplicar EBR pela unidade SI para a dose de radiação, o gray; visto que um gray é 100 vezes maior do que um rad, 1 Sv = 100 rem. O rem é a unidade de dano de radiação comumente utilizada na medicina.

Os efeitos de exposição de curto prazo à radiação aparecem na **Tabela 21.9**. Uma exposição de 600 rem é fatal para a maioria das pessoas. Para colocar esse número em perspectiva, uma radiografia dentária normal acarreta uma exposição de aproximadamente 0,5 mrem. A exposição média de uma pessoa em um ano com base na exposição a todas as fontes naturais de radiação ionizante (chamada *radiação de fundo*) é cerca de 360 mrem (**Figura 21.24**).

Tabela 21.9 Efeitos de curto prazo da exposição à radiação.

Dose (REM)	Efeito
0–25	Efeitos clínicos não detectáveis
25–50	Ligeira redução temporária na contagem de glóbulos brancos
100–200	Náusea; redução acentuada na contagem de glóbulos brancos
500	Morte de metade da população exposta, dentro de 30 dias

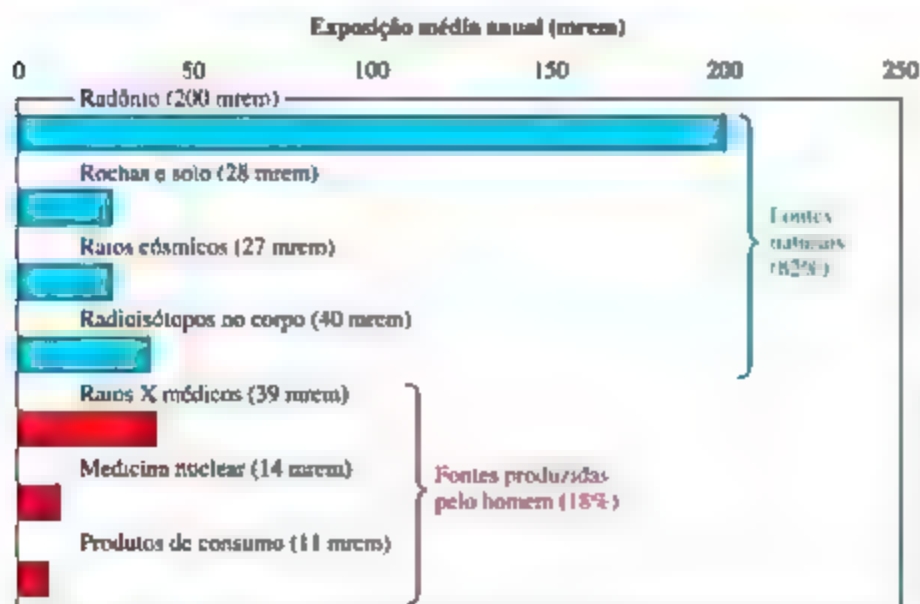



Figura 21.24 **Fontes de exposição média anual à radiação de alta energia nos Estados Unidos.** A exposição média anual total é de 360 mrem. Dados extraídos de *Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States*, Report 93, 1987 e Report 160, 2009, National Council on Radiation Protection.

Reflita

Se uma pessoa de 50 kg é irradiada de modo uniforme por radiação alfa de 0,10 J, qual é a dosagem absorvida em rad e a dosagem efetiva em rem?

RADÔNIO

O radônio-222 é um produto da série de desintegração nuclear do urânio-238 (Figura 21.3) e continuamente gerado com o decaimento do urânio presente nas rochas e no solo. Conforme a Figura 21.24, estima-se que a exposição ao radônio responda por mais da metade dos 360 mrem de exposição média anual à radiação ionizante.

A interação entre suas propriedades químicas e nucleares torna o radônio um perigo à saúde. Por ser um gás nobre, é extremamente não reativo e, por isso, livre para escapar do solo sem reagir quimicamente ao longo do percurso. É também facilmente inalado e exalado, sem nenhum efeito químico direto. Entretanto, sua meia-vida é de apenas 3,82 dias. Ele decai no radioisótopo polônio perdendo uma partícula alfa:

$$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}_{84}\text{Po} + ^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.33]$$

Visto que o radônio tem uma meia-vida tão curta e as partículas alfa têm EBR alta, o radônio inalado é considerado uma provável causa de câncer de pulmão. Entretanto, pior ainda é o produto do decaimento, porque o polônio-218 é um sólido que emite alfa e tem meia-vida ainda mais curta (3,11 min) que a do radônio-222.

$$^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow ^{214}_{82}\text{Pb} + ^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.34]$$

Ao inalar radônio, os átomos de polônio-218 podem ficar retidos nos pulmões, envolvendo o delicado tecido com uma radiação alfa danosa. Estima-se que o dano resultante contribua para 10% de todas as mortes por câncer nos pulmões nos Estados Unidos.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) recomenda que os níveis de radônio-222 não excedam a 4 pCi por litro de ar em residências. Os lares localizados em áreas em que o conteúdo de urânio natural do solo é alto costumam apresentar níveis muito maiores que esse (**Figura 21.25**). Como resultado de advertência pública, *kits* de teste de radônio estão facilmente disponíveis em muitas regiões dos Estados Unidos.

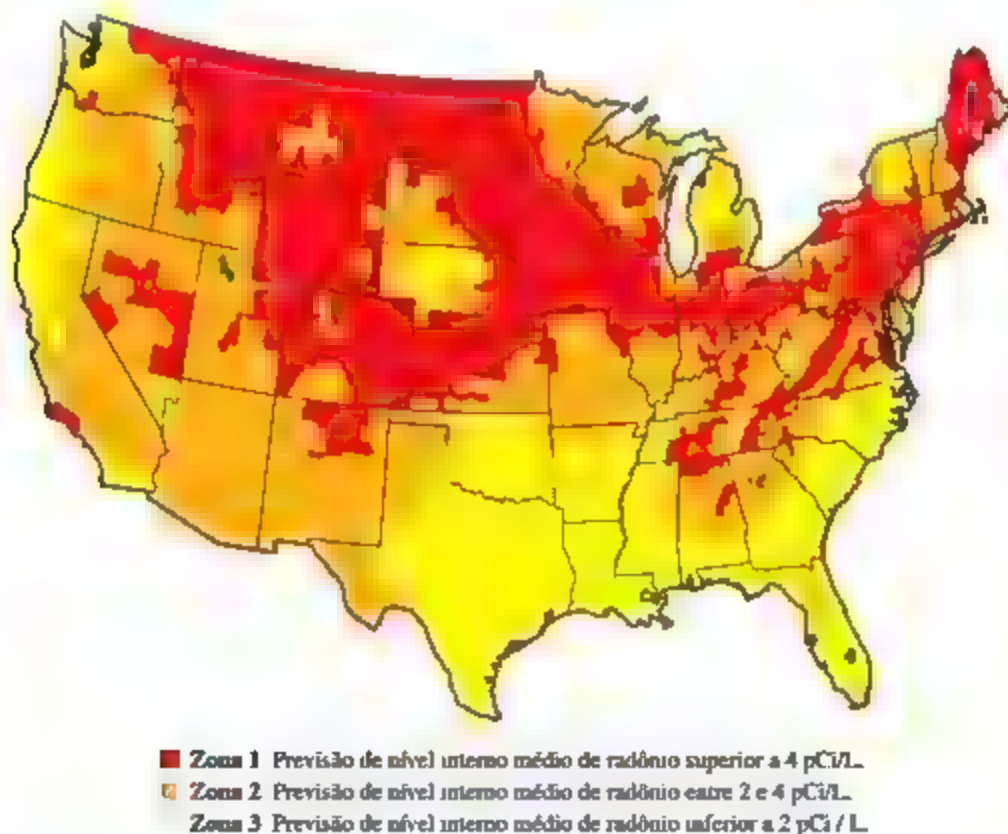



Figura 21.25 Mapa da EPA com as zonas de radônio nos Estados Unidos. A codificação por cores mostra os níveis internos médios de radônio em função da localização geográfica.*

* Dados extraídos de *Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States*, Report 93, 1987. National Council on Radiation Protection and Measurement.

RADIOTERAPIA

Células saudáveis são destruídas ou danificadas por radiação de alta energia, levando a distúrbios fisiológicos. Porém, essa radiação também pode destruir células *não saudáveis*, inclusive as cancerosas. Todos os tipos de câncer são caracterizados pelo crescimento descontrolado de células, que pode produzir *tumores malignos*. É possível que estes sejam resultado da exposição de células saudáveis à radiação de alta energia. Entretanto, paradoxalmente, eles podem ser destruídos pela radiação que os gerou porque as células de rápida reprodução dos tumores são muito suscetíveis aos danos da radiação. Portanto, as células cancerosas são mais suscetíveis à destruição pela radiação do que as saudáveis, permitindo o uso eficaz da radiação no tratamento do câncer. Desde 1904, médicos aplicam a radiação emitida por substâncias radioativas para tratar tumores por meio da destruição da massa de tecido não saudável. O tratamento da doença por radiação de alta energia é chamado de *radioterapia*.

Vários radionuclídeos são usados atualmente na radioterapia, e alguns dos mais comuns estão relacionados na **Tabela 21.10**. A maioria deles tem meias-vidas curtas, o que significa que esses radioisótopos emitem grande quantidade de radiação em um curto período.

A fonte de radiação usada na radioterapia pode estar dentro ou fora do corpo. Em quase todos os casos, aplica-se a radiação gama de alta energia emitida por radioisótopos. Qualquer radiação alfa e beta que seja emitida simultaneamente pode ser bloqueada por empacotamento apropriado. Por exemplo, ^{192}Ir costuma ser administrado como "sementes" que consistem em um núcleo de isótopo radioativo revestido com 0,1 mm de platina metálica. O revestimento de platina detém os raios alfa e beta, mas não os raios gama, que o penetram facilmente. As sementes radioativas podem ser implantadas cirurgicamente em um tumor.

Em alguns casos, a fisiologia humana permite a ingestão de radioisótopos. Por exemplo, a maioria do iodo no corpo humano acaba na glândula tireoide, portanto, esse tipo de câncer pode ser tratado com altas doses de ^{131}I. A radioterapia em órgãos mais profundos, em que um implante cirúrgico é impraticável, geralmente usa uma "arma" de ^{60}Co fora do corpo para disparar um feixe de raios gama no tumor. Aceleradores de partículas também são usados como fonte externa de radiação para a radioterapia.

Como a radiação gama é fortemente penetrante, é quase impossível evitar danos às células saudáveis durante a terapia. Muitos pacientes com câncer, que recebem tratamentos por radiação, experimentam efeitos colaterais desagradáveis e perigosos, como fadiga, náusea, perda de cabelos, enfraquecimento do sistema imunológico e, ocasionalmente, até mesmo a morte. No entanto, quando outros tratamentos como a *quimioterapia* (tratamento de combate ao câncer com drogas fortes) falham, a radioterapia pode ser uma boa opção.

Grande parte da pesquisa atual a respeito de radioterapia está envolvida no desenvolvimento de novos medicamentos, que visam especificamente os tumores por meio de um método chamado de *terapia de captura de nêutrons*. Nessa técnica, um isótopo não radioativo, geralmente o boro-10, é concentrado no tumor pela utilização de reagentes específicos que procuram o tumor. O boro-10 é, então, irradiado com nêutrons, sofrendo a seguinte reação nuclear:

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He$$

As células tumorais são destruídas ou danificadas pela exposição às partículas alfa. O tecido saudável mais afastado do tumor não é afetado em razão do poder de penetração de curto alcance das partículas alfa. Assim, a terapia de captura de nêutrons traz a promessa de ser uma "bala de prata", que tem como alvo específico as células não saudáveis para a exposição à radiação.

***Exercícios relacionados**: 21.37, 21.55, 21.56*

Tabela 21.10 **Alguns radioisótopos usados em radioterapia.**

Isótopo	Meia-vida	Isótopo	Meia-vida
^{32}P	14,3 dias	^{137}Cs	30 anos
^{60}Co	5,27 anos	^{192}Ir	74,2 dias
^{90}Sr	28,8 anos	^{198}Au	2,7 dias
^{125}I	60,25 dias	^{222}Rn	3,82 dias
^{131}I	8,04 dias	^{226}Ra	1.600 anos

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O íon potássio está presente nos alimentos e é um nutriente essencial ao corpo humano. Um dos isótopos naturais do potássio, o potássio-40, é radioativo e tem abundância natural de 0,0117% com meia-vida de $t_{1/2} = 1{,}28 \times 10^9$ anos. Ele sofre decaimento radioativo de três maneiras: 98,2% por captura de elétron, 1,35% por emissão beta e 0,49% por emissão de pósitron. (a) Por que devemos esperar que ^{40}K seja radioativo? (b) Escreva as equações nucleares para os três modos de decaimento de ^{40}K. (c) Quantos íons $^{40}K^+$ estão presentes em 1,00 g de KCl? (d) Quanto tempo leva para que 1,00% de ^{40}K em uma amostra sofra decaimento radioativo?

SOLUÇÃO

(a) O núcleo de ^{40}K contém 19 prótons e 21 nêutrons. Existem poucos núcleos estáveis com números ímpares de prótons e nêutrons (Seção 21.2).

(b) A captura de elétron é a captura de um elétron em uma camada interna pelo núcleo:

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

A emissão beta representa a perda de uma partícula beta ($^{0}_{-1}e$) pelo núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e$$

A emissão de pósitron é a perda de pósitron ($^{0}_{+1}e$) pelo núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}e$$

(c) O número total de íons K^+ na amostra é:

$$(1{,}00 \text{ g KCl})\left(\frac{1 \text{ mol de KCl}}{74{,}55 \text{ g de KCl}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de K}^+}{1 \text{ mol de KCl}}\right)$$
$$\times\left(\frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ de K}^+}{1 \text{ mol de K}^+}\right) = 8{,}08 \times 10^{21} \text{ íons de K}^+$$

Desses, 0,0117% são íons $^{40}K^+$:

$$(8{,}08 \times 10^{21} \text{ íons de K}^+)\left(\frac{0{,}0117\ ^{40}\text{ íons de K}^+}{100^+ \text{ de íons}}\right)$$
$$= 9{,}45 \times 10^{17} \text{ de íons potássio-40}$$

(d) A constante de decaimento (constante de velocidade) para o decaimento radioativo pode ser calculada a partir da meia-vida, aplicando a Equação 21.20:

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{1{,}28 \times 10^9 \text{ ano}} = (5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano}$$

A equação de velocidade, Equação 21.19, permite-nos calcular o tempo necessário:

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = -kt$$
$$\ln\frac{99}{100} = -[(5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano}]t$$
$$-0{,}01005 = -[(5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano}]t$$
$$t = \frac{-0{,}01005}{(-5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano}} = 1{,}86 \times 10^7 \text{ ano}$$

Isto é, levariam 18,6 milhões de anos para apenas 1,00% de ^{40}K decair em uma amostra.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

INTRODUÇÃO À RADIOATIVIDADE E EQUAÇÕES NUCLEARES (SEÇÃO 21.1) O núcleo de um átomo contém prótons e nêutrons, ambos os quais são chamados de **núcleons**. As reações que envolvem alterações em núcleos atômicos são denominadas **reações nucleares**. Os núcleos que se modificam espontaneamente, emitindo radiação, são considerados radioativos. Esses núcleos radioativos são chamados **radionuclídeos**, e os átomos que os contêm são os **radioisótopos**. Os radionuclídeos mudam espontaneamente por meio de um processo chamado decaimento radioativo. Os três tipos mais importantes de radiação resultantes de decaimento radioativo são: **partículas alfa** (α) ($^{4}_{2}He$ ou α), **partículas beta** (β) ($^{0}_{-1}e$ ou β^-) e **radiação gama** (γ) ($^{0}_{0}\gamma$ ou γ). **Pósitrons** ($^{0}_{+1}e$ ou β^+), partículas com a mesma massa de um elétron, mas carga oposta, também podem ser produzidos quando um radioisótopo sofre decaimento.

Nas equações nucleares, os núcleos de reagentes e produtos são representados ao fornecer seus números de massa e números atômicos, bem como seus símbolos químicos. Os totais dos números de massa e dos números atômicos em ambos os lados da equação são iguais. Há quatro modos comuns de decaimento radioativo: **decaimento alfa**, que reduz o número atômico por dois e o número de massa por quatro; **emissão beta**, que aumenta o número atômico por um e mantém o número de massa inalterado; e **emissão de pósitrons** e **captura de elétron**, ambos que reduzem o número atômico por um e mantém o número de massa inalterado.

PADRÕES DE ESTABILIDADE NUCLEAR (SEÇÃO 21.2) A razão nêutron–próton é um importante fator determinante da estabilidade nuclear. Ao comparar a razão nêutron–próton de um nuclídeo com a de núcleos estáveis, podemos determinar o modo de decaimento radioativo. De modo geral, núcleos ricos em nêutrons tendem a emitir partículas beta, núcleos ricos em prótons tendem a emitir pósitrons ou sofrem captura de elétron; e núcleos pesados tendem a emitir partículas alfa. A presença de **números mágicos** de núcleons e número par de prótons e nêutrons também ajuda a determinar a estabilidade de um núcleo. Um nuclídeo pode passar por uma série de etapas de decaimento antes da formação de um nuclídeo estável. Essa série de etapas é chamada **série de decaimento radioativo** ou **série de desintegração nuclear**.

TRANSMUTAÇÕES NUCLEARES (SEÇÃO 21.3) **Transmutações nucleares**, ou seja, conversões induzidas de um núcleo em outro, podem ser realizadas pelo bombardeamento do núcleo com partículas carregadas ou nêutrons. **Aceleradores de partícula** aumentam as energias cinéticas de partículas carregadas positivamente, permitindo que elas superem suas repulsões eletrostáticas pelo núcleo. Transmutações nucleares são usadas para produzir **elementos transurânicos**, aqueles de números atômicos maiores que o número atômico do urânio.

VELOCIDADES DE DECAIMENTO RADIOATIVO E DETECÇÃO DE RADIAÇÕES (SEÇÕES 21.4 E 21.5) A unidade SI para a atividade de uma fonte radioativa é o **becquerel** (Bq), definida como uma desintegração nuclear por segundo. Uma unidade relacionada, o **curie** (Ci), corresponde a $3{,}7 \times 10^{10}$

desintegrações por segundo. O decaimento nuclear é um processo de primeira ordem. A velocidade de decaimento (**atividade**) é, consequentemente, diretamente proporcional ao número de núcleos radioativos. A **meia-vida** de um radionuclídeo, constante independente da temperatura, é o tempo necessário para o decaimento de metade do núcleo. Alguns radioisótopos podem ser usados para datar objetos. Por exemplo, ^{14}C serve para datar objetos orgânicos. Os contadores Geiger e de cintilação contam as emissões de amostras radioativas. A facilidade de detecção dos radioisótopos também permite que sejam usados como **radiomarcadores**, para rastrear os elementos por suas reações.

VARIAÇÕES DE ENERGIA NAS REAÇÕES NUCLEARES (SEÇÃO 21.6) A energia produzida nas reações nucleares é acompanhada por variações mensuráveis de massa de acordo com a relação de Einstein, $\Delta E = c^2 \Delta m$. A diferença de massa entre os núcleos e os núcleons dos quais são compostos é conhecida como **defeito de massa**. O defeito de massa de um nuclídeo torna possível calcular sua **energia de ligação nuclear**, a energia necessária para separar o núcleo de seus núcleons. Em virtude das tendências na energia de ligação nuclear com o número atômico, a energia é produzida quando núcleos pesados são divididos (**fissão**) e quando núcleos mais leves são fundidos (**fusão**).

ENERGIA NUCLEAR: FISSÃO E FUSÃO (SEÇÕES 21.7 E 21.8) Tanto o urânio-235, urânio-233 e plutônio-239 sofrem fissão quando capturam um nêutron, dividindo-se em núcleos mais leves e liberando mais nêutrons. Os nêutrons resultantes de uma fissão podem causar mais reações de fissão, que podem levar a uma **reação em cadeia**. Uma reação que mantém velocidade constante é chamada crítica, e a massa necessária para manter essa velocidade é a **massa crítica**. Uma massa acima da crítica é a **massa supercrítica**. Nos reatores nucleares, a velocidade da fissão é controlada para gerar uma energia constante. O núcleo do reator consiste em elementos combustíveis com núcleos físsionáveis, bastões de controle, um moderador e um refrigerante primário. Uma usina nuclear lembra uma usina de energia convencional, exceto pelo fato de o núcleo do reator substituir o queimador de combustível. Existe uma preocupação com a destinação dos rejeitos nucleares altamente radioativos que são gerados nessas usinas nucleares.

A fusão nuclear requer altas temperaturas porque os núcleos devem ter grandes energias cinéticas para superar suas repulsões mútuas. Por isso, elas são chamadas de **reações termonucleares**. Ainda não é possível gerar um processo de fusão controlada.

QUÍMICA NUCLEAR E SISTEMAS VIVOS (SEÇÃO 21.9) A **radiação ionizante** tem energia suficiente para remover um elétron de uma molécula de água; a radiação com menos energia é denominada **radiação não ionizante**. A radiação ionizante gera **radicais livres**, substâncias reativas com um ou mais elétrons desemparelhados. Os efeitos da exposição prolongada a baixos níveis de radiação não são plenamente conhecidos, mas há evidências de que a extensão do dano biológico varia em proporção direta ao nível de exposição.

A quantidade de energia depositada no tecido biológico pela radiação é chamada dose de radiação e medida em unidades de gray ou rad. Um **gray** (Gy) corresponde a uma dose de 1 J/kg de tecido. É a unidade SI de dose de radiação. O **rad** é uma unidade menor; 100 rads = 1 Gy. A dose efetiva, que mede o dano biológico criado pela energia depositada, é medida em unidades de rems ou sieverts (Sv). A rem é obtida ao multiplicar o número de rads pela efetividade biológica relativa (EBR); 100 rem = 1 Sv.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Escrever equações nucleares balanceadas (Seção 21.1).
- Determinar a estabilidade nuclear e o tipo de decaimento nuclear esperado a partir da razão nêutrons–prótons de um isótopo (Seção 21.2).
- Escrever equações nucleares balanceadas para transmutações nucleares (Seção 21.3).
- Calcular a idade de objetos e/ou a quantidade de um radionuclídeo restante após determinado período, utilizando a meia-vida do radioisótopo em questão (seções 21.4 e 21.5).
- Calcular mudanças de massa e energia para reações nucleares (Seção 21.6).
- Calcular as energias de ligação dos núcleos (Seção 21.6).
- Descrever a diferença entre fissão e fusão (seções 21.7 e 21.8).
- Explicar de que modo uma usina nuclear opera e saber as diferenças entre vários tipos de usina nuclear (Seção 21.7).
- Comparar diferentes medições e unidades de dosagem de radiação (Seção 21.9).
- Descrever os efeitos biológicos de diferentes tipos de radiação (Seção 21.9).

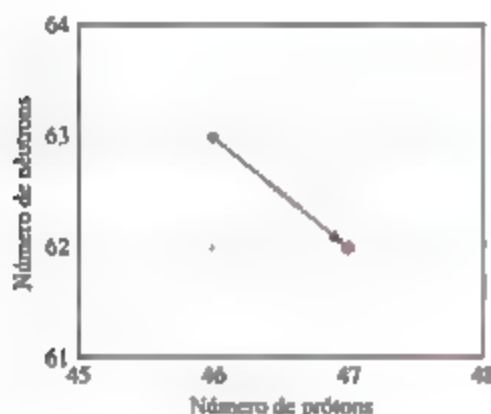
EQUAÇÕES-CHAVE

$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$	[21.19]	Lei da velocidade de primeira ordem para o decaimento nuclear
$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}}$	[21.20]	Relação entre constante de decaimento nuclear e meia-vida, derivada da equação anterior em $N_t = \frac{1}{2}N_0$
$E = mc^2$	[21.22]	Equação de Einstein que relaciona massa e energia

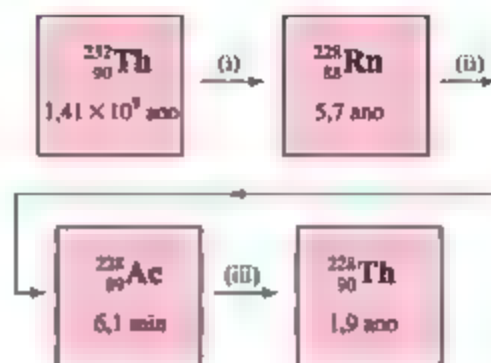
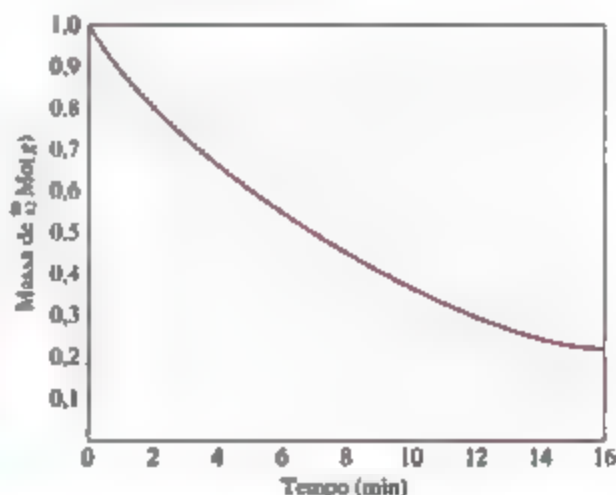
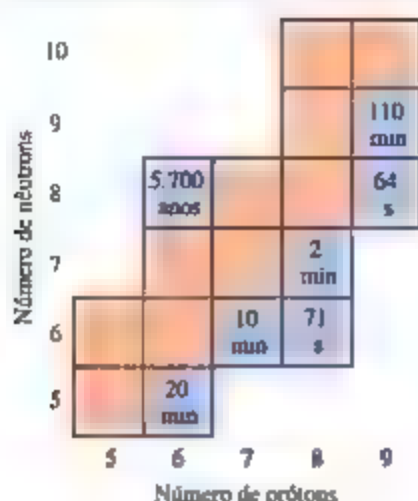
EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

21.1 Indique se cada um dos seguintes nuclídeos está localizado no cinturão de estabilidade na Figura 21.2: **(a)** neônio-24, **(b)** cloro-32, **(c)** estanho-108, **(d)** polônio-216. Para qualquer um que não esteja localizado, descreva um processo de decaimento que alteraria a razão nêutron–próton no sentido de aumentar a estabilidade. [Seção 21.2]

21.2 Escreva a equação nuclear balanceada para a reação representada pelo diagrama a seguir. [Seção 21.2]

21.3 Desenhe um diagrama semelhante ao mostrado no Exercício 21.2 que ilustre a reação nuclear $^{211}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{207}_{81}\text{Tl}$. [Seção 21.2]

21.4 Na figura a seguir, as esferas vermelhas representam os prótons e as de cor cinza representam os nêutrons. **(a)** Quais são as identidades das quatro partículas envolvidas na reação descrita? **(b)** Escreva a transformação representada a seguir, usando notação condensada. **(c)** Com base no número atômico e no número de massa, você acha que o núcleo do produto é estável ou radioativo? [Seção 21.3]

21.5 As etapas a seguir mostram três das etapas na cadeia de decaimento radioativo para $^{232}_{90}$Th. A meia-vida de cada isótopo é mostrada abaixo do símbolo do isótopo. **(a)** Identifique o tipo de decaimento radioativo para cada uma das etapas (i), (ii) e (iii). **(b)** Qual dos isótopos mostrados tem a atividade mais elevada? **(c)** Qual dos isótopos mostrados tem a menor atividade? **(d)** A próxima etapa na cadeia de decaimento é uma emissão alfa. Qual é o próximo isótopo na cadeia? [Seções 21.2 e 21.4]

21.6 O gráfico a seguir ilustra o decaimento de $^{88}_{42}$Mo, que decai via emissão de pósitrons. **(a)** Qual é a meia-vida do decaimento? **(b)** Qual é a constante de velocidade do decaimento? **(c)** Qual fração da amostra original de $^{88}_{42}$Mo permanece após 12 min? **(d)** Qual é o produto do processo de decaimento? [Seção 21.4]

21.7 Todos os isótopos estáveis de boro, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor são mostrados no gráfico a seguir (em vermelho), junto com seus isótopos radioativos com $t_{1/2} > 1$ min (em azul). **(a)** Escreva os símbolos químicos, inclusive os números de massa e atômico, para todos os isótopos estáveis. **(b)** Quais isótopos radioativos são mais suscetíveis à deterioração por emissão beta? **(c)** Alguns dos isótopos mostrados são utilizados na tomografia por emissão de pósitrons. Quais você poderia esperar que fossem mais úteis para essa aplicação? **(d)** Que isótopo decairia para 12,5% de sua concentração original após 1 hora? [Seções 21.2, 21.4 e 21.5]

21.8 O diagrama a seguir ilustra um processo de fissão. (a) Qual é o produto não identificado da fissão? (b) Utilize a Figura 21.2 para determinar se os produtos nucleares desta reação de fissão são estáveis. [Seção 21.7]

RADIOATIVIDADE E EQUAÇÕES NUCLEARES (SEÇÃO 21.1)

21.9 Indique o número de prótons e nêutrons nos seguintes núcleos. (a) $^{56}_{24}Cr$, (b) ^{193}Tl; (c) argônio-38.

21.10 Indique o número de prótons e nêutrons nos seguintes núcleos: (a) $^{129}_{53}I$, (b) ^{138}Ba; (c) netúnio-237.

21.11 Dê o símbolo para (a) um nêutron; (b) uma partícula alfa, (c) radiação gama.

21.12 Dê o símbolo para (a) um próton; (b) uma partícula beta; (c) um pósitron.

21.13 Escreva as equações nucleares balanceadas para os seguintes processos. (a) rubídio-90 sofre emissão beta, (b) selênio-72 sofre captura de elétron; (c) criptônio-76 sofre emissão de pósitron; (d) rádio-226 emite radiação alfa.

21.14 Escreva as equações nucleares balanceadas para as seguintes transformações: (a) bismuto-213 sofre decaimento alfa; (b) nitrogênio-13 sofre captura de elétron; (c) tecnécio-98 sofre captura de elétron; (d) ouro-188 decai por emissão de pósitron.

21.15 O decaimento de qual núcleo levará aos seguintes produtos: (a) bismuto-211 por decaimento beta; (b) cromo-50 por emissão de pósitron; (c) tântalo-179 por captura de elétron; (d) rádio-226 por decaimento alfa?

21.16 Qual partícula é produzida durante os seguintes processos de decaimento: (a) sódio-24 decai para magnésio-24; (b) mercúrio-188 decai para ouro-188; (c) iodo-122 decai para xenônio-122; (d) plutônio-242 decai para urânio-238?

21.17 A série natural de decaimento radioativo que começa com $^{235}_{92}U$ cessa a formação do núcleo estável de $^{207}_{82}Pb$. O decaimento acontece por meio de emissões de partículas alfa e beta. Quantas emissões de cada tipo estão envolvidas nessa série?

21.18 Uma série de decaimento radioativo que começa com $^{232}_{90}Th$ termina com a formação do nuclídeo estável $^{208}_{82}Pb$. Quantas emissões de partículas alfa e beta estão envolvidas na sequência de decaimentos radioativos?

PADRÕES DE ESTABILIDADE NUCLEAR (SEÇÃO 21.2)

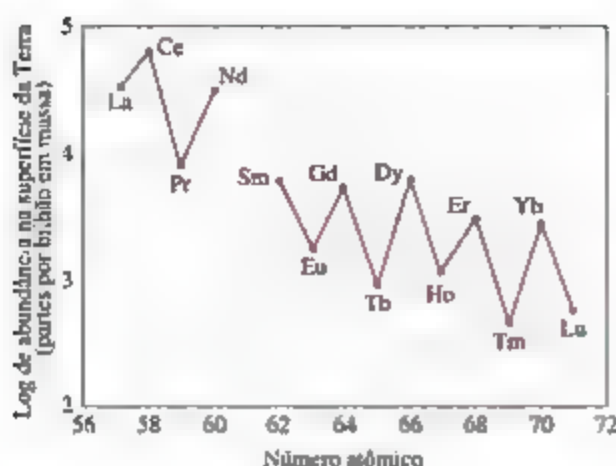
21.19 Determine o tipo de processo de decaimento radioativo para os seguintes radionuclídeos: (a) $^{8}_{5}B$, (b) $^{68}_{29}Cu$; (c) fósforo-32; (d) cloro-39.

21.20 Cada um dos seguintes núcleos sofre decaimento beta ou emissão de pósitron. Determine o tipo de emissão para cada um: (a) trítio, $^{3}_{1}H$; (b) $^{89}_{38}Sr$; (c) iodo-120; (d) prata-102

21.21 Um dos nuclídeos em cada um dos seguintes pares é radioativo. Determine qual é radioativo e qual é estável: (a) $^{39}_{19}K$ e $^{40}_{19}K$; (b) ^{209}Bi e ^{208}Bi; (c) níquel-58 e níquel-65.

21.22 Em cada um dos seguintes pares, um nuclídeo é radioativo. Determine qual é radioativo e qual é estável: (a) $^{40}_{20}Ca$ e $^{45}_{20}Ca$; (b) ^{12}C e ^{14}C; (c) chumbo-206 e tório-230. Justifique sua escolha para cada caso.

21.23 Quais dos seguintes nuclídeos têm números mágicos de prótons e nêutrons: (a) hélio-4; (b) oxigênio-18; (c) cálcio-40; (d) zinco-66; (e) chumbo-208?

21.24 Apesar das semelhanças na reatividade química de elementos na série dos lantanídeos, suas abundâncias na superfície da Terra variam de acordo com duas ordens de grandeza. Este gráfico mostra a abundância relativa em função do número atômico. Como você explica a variação de dente de serra ao longo da série?

21.25 Aplicando o conceito de números mágicos, explique por que a emissão alfa é relativamente comum, mas a emissão de próton é inexistente.

21.26 Qual dos seguintes nuclídeos pode-se esperar que seja radioativo: $^{58}_{26}Fe$, $^{60}_{27}Co$, $^{92}_{41}Nb$, mercúrio-202, rádio-226? Explique suas escolhas.

TRANSMUTAÇÕES NUCLEARES (SEÇÃO 21.3)

21.27 Por que as transmutações nucleares que envolvem nêutrons são geralmente mais fáceis de acontecer do que as que envolvem prótons ou partículas alfa?

21.28 Em 1930, o físico norte-americano Ernest Lawrence projetou o primeiro cíclotron em Berkeley, na Califórnia. Em 1937, Lawrence bombardeou um alvo de molibdênio com íons de deutério, produzindo pela primeira vez um elemento não encontrado na natureza. Qual era esse elemento? Partindo do molibdênio-96 como seu reagente, escreva uma equação nuclear para representar esse processo.

21.29 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações nucleares, fornecendo a partícula que falta.

(a) $^{252}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \longrightarrow 3\,^{1}_{0}n + ?$

(b) $^{2}_{1}H + ^{3}_{2}He \longrightarrow ^{4}_{2}He + ?$

(c) $^{1}_{1}H + ^{11}_{5}B \longrightarrow 3?$

(d) $^{122}_{53}I \longrightarrow ^{122}_{54}Xe + ?$

(e) $^{59}_{26}Fe \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ?$

21.30 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações nucleares, fornecendo a partícula que falta.

(a) $^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ? + ^{1}_{1}H$

(b) $^{40}_{19}K + ^{0}_{-1}e$ (elétron do orbital) $\longrightarrow ?$

(c) $? + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{30}_{14}Si + ^{1}_{1}H$

(d) $^{58}_{26}Fe + 2\,^{1}_{0}n \longrightarrow ^{60}_{27}Co + ?$

(e) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{135}_{54}Xe + 2\,^{1}_{0}n + ?$

21.31 Escreva equações balanceadas para (a) $^{238}_{92}U\,(\alpha, n)\,^{241}_{94}Pu$, (b) $^{14}_{7}N\,(\alpha, p)\,^{17}_{8}O$, (c) $^{56}_{26}Fe\,(\alpha, \beta^-)\,^{60}_{29}Cu$.

21.32 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações nucleares: (a) $^{238}_{92}U\,(n, \gamma)\,^{239}_{92}U$, (b) $^{16}_{8}O\,(p, \alpha)\,^{13}_{7}N$, (c) $^{18}_{8}O\,(n, \beta^-)\,^{19}_{9}F$.

VELOCIDADES DE DECAIMENTO RADIOATIVO (SEÇÃO 21.4)

21.33 Cada afirmação a seguir refere-se a uma comparação entre dois radioisótopos, *A* e *X*. Indique se cada uma delas é verdadeira ou falsa, e por quê.

(a) Se a meia-vida de *A* é mais curta que a meia-vida de *X*, *A* tem uma constante de velocidade de decaimento maior.

(b) Quando *X* é "não radioativo", sua meia-vida é essencialmente zero.

(c) Se *A* tem uma meia-vida de 10 anos e *X* tem uma meia-vida de 10.000 anos, *A* seria um radioisótopo mais adequado para medir processos que ocorrem na escala de tempo de 40 anos.

21.34 Foi sugerido que o estrôncio-90 (gerado por teste nuclear) depositado no deserto quente sofrerá decaimento radioativo mais rápido porque será exposto a temperaturas médias muito mais elevadas. (a) Essa sugestão é coerente? (b) O processo de decaimento radioativo tem uma energia de ativação, como o comportamento Arrhenius de muitas reações químicas (Seção 14.5)?

21.35 Alguns mostradores de relógio são revestidos por uma substância fosforescente, como ZnS, e um polímero em que alguns átomos de ^{1}H foram substituídos por átomos de ^{3}H, trítio. O fósforo emite luz quando é atingido pela partícula beta do decaimento de trítio, fazendo os mostradores brilharem no escuro. A meia-vida do trítio é 12,3 anos. Se assumirmos que a luz liberada é diretamente proporcional à quantidade de trítio, quanto brilho um mostrador vai perder em um relógio de 50 anos?

21.36 Leva 4h 39 min para uma amostra de 2,00 mg de rádio-230 decair para 0,25 mg. Qual é a meia-vida do rádio-230?

21.37 O cobalto-60 é um forte emissor de raios gama e tem uma meia-vida de 5,26 anos. Esse elemento, em uma unidade de radioterapia, deve ser substituído quando sua atividade cai para 75% da amostra original. Se a amostra original foi adquirida em junho de 2013, quando será necessário substituir o cobalto-60?

21.38 Quanto tempo é necessário para uma amostra de 6,25 mg de ^{51}Cr decair para 0,75 mg se ela tem uma meia-vida de 27,8 dias?

[21.39] O rádio-226, que sofre decaimento alfa, tem uma meia-vida de 1.600 anos. (a) Quantas partículas alfa são emitidas em 5,0 min por uma amostra de 10,0 mg de ^{226}Ra? (b) Qual é a atividade da amostra em mCi?

21.40 O cobalto-60, que sofre decaimento beta, tem meia-vida de 5,26 anos. (a) Quantas partículas beta são emitidas em 600 s por uma amostra de 3,75 mg de ^{60}Co? (b) Qual é a atividade da amostra em Bq?

21.41 Constatou-se que a mortalha de tecido ao redor de uma múmia tem atividade de ^{14}C de 9,7 desintegrações por minuto, por grama de carbono, comparada com organismos vivos que sofrem 16,3 desintegrações por minuto, por grama de carbono. A partir da meia-vida de decaimento do ^{14}C, de 5.715 anos, calcule a idade da mortalha.

21.42 Um artefato de madeira de um templo chinês tem atividade de ^{14}C de 38,0 contagens por minuto quando comparada a uma atividade de 58,2 contagens por minuto para um padrão de idade zero. A partir da meia-vida para o decaimento do ^{14}C, de 5.715 anos, determine a idade do artefato.

21.43 O potássio-40 decai para argônio-40 com uma meia-vida de $1,27 \times 10^9$ anos. Qual é a idade de uma rocha em que a razão entre as massas de ^{40}Ar e ^{40}K é 4,2?

21.44 A meia-vida para o processo $^{238}U \longrightarrow {}^{206}Pb$ é $4,5 \times 10^9$ anos. Uma amostra de mineral contém 75,0 mg de ^{238}U e 18,0 mg de ^{206}Pb. Qual é a idade do mineral?

VARIAÇÕES DE ENERGIA NAS REAÇÕES NUCLEARES (SEÇÃO 21.6)

21.45 A reação da termita, $Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s)$, $\Delta H° = -851,5$ kJ/mol[2] é uma das mais exotérmicas conhecidas. Uma vez que o calor liberado é suficiente para fundir o produto de ferro, a reação é usada para soldar metais sob o oceano. Quanto calor é liberado por mol de Fe_2O_3 produzido? Como essa quantidade de energia térmica pode ser comparada à energia liberada quando 2 mols de prótons e 2 mols de nêutrons são combinados para formar 1 mol de partículas alfa?

21.46 Uma balança analítica de laboratório costuma medir a massa com aproximação de 0,1 mg. Qual é a variação de energia que acompanha a perda de 0,1 mg de massa?

21.47 Quanta energia deve ser fornecida para quebrar um único núcleo de alumínio-27 em prótons e nêutrons separados se um átomo de alumínio-27 tem massa de 26,9815386 *uma*? Qual é a energia necessária para 100,0 gramas de alumínio-27? (A massa de um elétron é dada na contracapa final do livro.)

21.48 Quanta energia deve ser fornecida para quebrar um núcleo de ^{21}Ne em prótons e nêutrons separados se o núcleo tem massa de 20,98846 *uma*? Qual é a energia de ligação nuclear para 1 mol de ^{21}Ne?

21.49 As massas atômicas de hidrogênio-2 (deutério), hélio-4 e lítio-6 são 2,014102 *uma*, 4,002602 *uma* e 6,0151228 *uma*, respectivamente. Para cada isótopo, calcule (a) a massa nuclear, (b) a energia de ligação nuclear e (c) a energia de ligação nuclear por núcleon. (d) Qual destes três isótopos tem a maior energia de ligação nuclear por núcleon? Isso está de acordo com as tendências do gráfico da Figura 21.12?

21.50 As massas atômicas de nitrogênio-14, titânio-48 e xenônio-129 são 13,999234 *uma*, 47,935878 *uma* e 128,904779 *uma*, respectivamente. Para cada isótopo, calcule (a) a massa nuclear, (b) a energia de ligação nuclear e (c) a energia de ligação nuclear por núcleon.

21.51 A energia da radiação solar incidente na Terra é $1,07 \times 10^{16}$ kJ/min. (a) Quanta perda de massa do Sol ocorre em um dia apenas com a energia que atinge a Terra? (b) Se a energia liberada na reação

$$^{235}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{141}_{56}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$$

(massa nuclear de ^{235}U é 234,9935 *uma*; massa nuclear de ^{141}Ba é 140,8833 *uma*; ^{92}Kr massa nuclear é 91,9021 *uma*) é considerada típica da que ocorre em um reator nuclear, qual massa de urânio-235 é necessária para igualar 0,10% da energia solar que atinge a Terra em 1,0 dia?

21.52 Com base nos seguintes valores de massas atômicas — ^{1}H, 1,00782 *uma*; ^{2}H, 2,01410 *uma*; ^{3}H, 3,01605 *uma*; ^{3}He, 3,01603 *uma*; ^{4}He, 4,00260 *uma* — e na massa do nêutron dada no texto, calcule a energia liberada por mol em cada uma das reações nucleares (todas são possibilidades para um processo de fusão controlado):

(a) ${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

(b) ${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

(c) ${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H$

21.53 Qual dos seguintes núcleos provavelmente terá o maior defeito de massa por núcleon: (a) ^{59}Co, (b) ^{11}B; (c) ^{118}Sn; (d) ^{243}Cm? Justifique sua resposta.

21.54 O isótopo ${}^{62}_{28}Ni$ tem a maior energia de ligação por núcleon de qualquer isótopo. Calcule esse valor a partir da massa atômica de níquel-62 (61,928345 *uma*) e compare-o ao valor dado para o ferro-56 na Tabela 21.7.

ENERGIA NUCLEAR E RADIOISÓTOPOS (SEÇÕES 21.7–21.9)

21.55 Iodo-131 é um isótopo radioativo conveniente para monitorar a atividade da tireoide em seres humanos. Trata-se de um emissor beta com meia-vida de 8,02 dias. A tireoide é a única glândula do corpo que usa iodo. Uma pessoa que se submete a um exame de atividade da tireoide toma uma solução de NaI, em que apenas uma pequena fracção do iodeto é radioativo. (a) Por que é NaI uma boa escolha de fonte de iodo? (b) Se um contador Geiger é colocado perto da tireoide de uma pessoa (ou seja, próximo ao pescoço) logo após a ingestão da solução de iodeto de sódio, como serão os dados em função do tempo? (c) Uma tireoide normal vai reter cerca de 12% do iodeto ingerido em poucas horas. Quanto tempo levará para que o iodeto radioativo ingerido e retido pela tireoide decaia a 0,01% do valor original?

21.56 Por que é importante que os radioisótopos utilizados como ferramentas de diagnóstico na medicina nuclear produzam radiação gama quando decaem? Por que emissores de raios alfa não são usados como ferramentas de diagnóstico?

21.57 (a) Qual das seguintes características é necessária para um isótopo ser utilizado como combustível em um reator nuclear? (i) Deve emitir radiação gama. (ii) No decaimento, deve liberar dois ou mais nêutrons. (iii) Deve ter uma meia-vida inferior a uma hora. (iv) Deve passar por fissão mediante absorção de um nêutron. (b) Qual é o isótopo físsil mais comum em um reator de energia nuclear comercial?

21.58 (a) Quais das seguintes afirmações sobre o urânio utilizado em reatores nucleares são verdadeiras? (i) O urânio natural tem muito pouco ^{235}U para ser utilizado como combustível. (ii) ^{238}U não pode ser usado como combustível porque forma massa supercrítica muito facilmente. (iii) Para ser utilizado como combustível, o urânio deve ser enriquecido de modo que tenha mais de 50% de ^{235}U na composição. (iv) A fissão induzida por nêutrons de ^{235}U libera mais nêutrons por núcleo do que a fissão de ^{238}U. (b) Qual das seguintes afirmações sobre o plutônio apresentado na figura de abertura deste capítulo explica por que não pode ser usado para usinas nucleares ou armas nucleares? (i) Nenhum dos isótopos de Pu possui as características necessárias para promover reações em cadeia de fissão nuclear. (ii) O brilho laranja indica que os únicos produtos de decaimento radioativo são calor e luz visível. (iii) O isótopo particular de plutônio utilizado para RTG é incapaz de sustentar uma reação em cadeia. (iv) O plutônio pode ser usado como combustível, mas só depois que ele decai para urânio.

21.59 Qual é a função das barras de controle em um reator nuclear? Quais substâncias são utilizadas para construir hastes de controle? Por que essas substâncias são escolhidas?

21.60 (a) Qual é a função do moderador em um reator nuclear? (b) Qual substância atua como moderador em um gerador de água pressurizada? (c) Quais outras substâncias são usadas como moderador em projetos de reatores nucleares?

21.61 Complete e faça o balanceamento das equações nucleares para as seguintes reações de fissão ou fusão.
(a) $^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + _$
(b) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{133}_{51}Sb + ^{98}_{41}Nb + _\ ^{1}_{0}n$

21.62 Complete e faça o balanceamento das equações nucleares para as seguintes reações de fissão:
(a) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{160}_{62}Sm + ^{72}_{30}Zn + _\ ^{1}_{0}n$
(b) $^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{144}_{58}Ce + _ + 2\ ^{1}_{0}n$

21.63 Uma parte da energia do Sol vem da reação:

$$4\ ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\ ^{0}_{1}e$$

Esta reação requer uma temperatura de aproximadamente 10^6 a 10^7 K. (a) Aplique a massa do núcleo de hélio-4, dada na Tabela 21.7, para determinar quanta energia é liberada quando a reação é realizada com 1 mol de átomos de hidrogênio. (b) Por que uma temperatura tão elevada é necessária?

21.64 Os elementos de combustível gastos de um reator de fissão são muito mais intensamente radioativos do que os elementos de combustível originais. (a) O que isso indica sobre os produtos do processo de fissão em relação ao cinturão de estabilidade, Figura 21.2? (b) Dado que apenas dois ou três nêutrons são liberados por evento de fissão, e sabendo que o núcleo submetido à fissão tem razão nêutron–próton, característica de um núcleo pesado, que tipos de decaimento podemos esperar que sejam dominantes entre os produtos de fissão?

21.65 Que tipo de reator nuclear apresenta as seguintes características?
(a) Não utiliza um refrigerante secundário.
(b) Cria mais material físsil do que consome.
(c) Usa um gás, como He ou CO_2, como refrigerante primário.

21.66 Que tipo de reator nuclear apresenta as seguintes características?
(a) Pode usar urânio natural como combustível.
(b) Não utiliza um moderador.
(c) Pode ser reabastecido sem ser desligado.

21.67 Radicais hidroxila podem arrancar átomos de hidrogênio de moléculas ("abstração de hidrogênio"), e íons hidróxido podem arrancar prótons de moléculas ("desprotonação"). Escreva as equações da reação e as estruturas de Lewis para a abstração de hidrogênio e as reações de desprotonação para o ácido carboxílico genérico R—COOH, com radical hidroxila e íon hidróxido, respectivamente. Por que o radical hidroxila é mais tóxico para os sistemas vivos do íon hidróxido?

21.68 Quais das seguintes radiações são classificadas como radiação ionizante: raios X, partículas alfa, micro-ondas de um telefone celular ou raios gama?

21.69 Um rato de laboratório é exposto a uma fonte de radiação alfa cuja atividade é 14,3 mCi. **(a)** Qual é a atividade da radiação em desintegrações por segundo? E em becquerels? **(b)** O rato tem massa de 385 g e é exposto à radiação por 14,0 s, absorvendo 35% das partículas alfa emitidas, cada um com energia de $9{,}12 \times 10^{-13}$ J. Calcule a dose absorvida em milirads e grays. **(c)** Se a EBR da radiação é 9,5, calcule a dose efetiva absorvida em mrem e Sv.

21.70 Uma pessoa de 65 kg é exposta acidentalmente a uma fonte de radiação beta de 15 mCi, proveniente de uma amostra de ^{90}Sr, por 240 s. **(a)** Qual é a atividade da fonte de radiação em desintegrações por segundo? **(b)** Cada partícula beta tem energia de $8{,}75 \times 10^{-14}$ J e 7,5% da radiação são absorvidos pela pessoa. Supondo que a radiação absorvida se espalhe por todo o corpo da vítima, calcule a dose absorvida em rads e grays. **(c)** Se a EBR das partículas beta é 1,0, qual é a dose efetiva em mrem e sieverts? **(d)** A dose de radiação é igual, maior ou menor em comparação a de um mamograma normal (300 mrem)?

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

21.71 A tabela a seguir indica o número de prótons (p) e nêutrons (n) para quatro isótopos. **(a)** Escreva o símbolo de cada isótopo. **(b)** Qual dos isótopos é mais provável que seja instável? **(c)** Qual dos isótopos envolve um número mágico de prótons e/ou nêutrons? **(d)** Qual isótopo produzirá potássio-39 após a emissão de pósitrons?

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
p	19	19	20	20
n	19	21	19	20

21.72 O radônio-222 decai para um núcleo estável por uma série de três emissões alfa e duas emissões beta. Qual é o núcleo estável formado?

21.73 A Equação 21.28 é a reação nuclear responsável por grande parte da produção de hélio-4 pelo Sol. Quanta energia é liberada por essa reação?

21.74 O cloro tem dois nuclídeos estáveis, ^{35}Cl e ^{37}Cl. Em contraste, ^{36}Cl é um nuclídeo radioativo que decai por emissão beta. **(a)** Qual é o produto do decaimento do ^{36}Cl? **(b)** Com base nas regras empíricas sobre estabilidade nuclear, explique por que o núcleo de ^{36}Cl é menos estável do que ^{35}Cl ou ^{37}Cl.

21.75 Quando dois prótons são fundidos em uma estrela, o produto é ^{2}H mais um pósitron (Equação 21.26). Por que você acha que o produto mais óbvio da reação, ^{2}He, é instável?

21.76 Cientistas nucleares sintetizaram aproximadamente 1.600 núcleos não conhecidos na natureza. É possível descobrir ainda mais núcleos aplicando bombardeamento de íons pesados e usando aceleradores de partículas de alta energia. Complete e faça o balanceamento das seguintes reações, que envolvem bombardeamentos com íons pesados:

(a) $^{6}_{3}\text{Li} + ^{56}_{28}\text{Ni} \longrightarrow ?$

(b) $^{48}_{20}\text{Ca} + ^{248}_{96}\text{Cm} \longrightarrow ^{147}_{62}\text{Sm} + ?$

(c) $^{88}_{38}\text{Sr} + ^{84}_{36}\text{Kr} \longrightarrow ^{116}_{46}\text{Pd} + ?$

(d) $^{40}_{20}\text{Ca} + ^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{70}_{30}\text{Zn} + 4\,^{1}_{0}n + 2?$

21.77 Em 2010, uma equipe de cientistas da Rússia e dos Estados Unidos relatou a criação do primeiro átomo do elemento 117, denominado, até então, tenessino (Ts). A síntese envolveu a colisão de um alvo de $^{249}_{97}$K com íons acelerados de um isótopo, que vamos designar como Q. O átomo do produto, que chamaremos Z, libera nêutrons imediatamente e forma $^{294}_{117}$[117]:

$$^{249}_{97}\text{Bk} + Q \longrightarrow Z \longrightarrow ^{294}_{117}[117] + 3\,^{1}_{0}n$$

(a) Quais são as identidades dos isótopos Q e Z? **(b)** O isótopo Q é incomum na medida em que sua meia-vida tem duração muito longa (da ordem de 10^{19} anos), apesar de ter uma razão nêutron–próton desfavorável (Figura 21.2). O que poderia justificar essa estabilidade incomum? **(c)** Colisão de íons de isótopos Q com um alvo também foi usado para produzir os primeiros átomos de livermório, Lv. O produto inicial da colisão foi $^{296}_{116}$Lv. Como era o alvo de isótopos com o qual Q colidiu nessa experiência?

21.78 O radioisótopo sintético tecnécio-99, que decai por emissão beta, é o isótopo mais utilizado na medicina nuclear. Os seguintes dados foram coletados em uma amostra de ^{99}Tc:

Desintegrações por minuto	Tempo (h)
180	0
130	2,5
104	5,0
77	7,5
59	10,0
46	12,5
24	17,5

Com base nesses dados, faça um gráfico e uma curva que sejam adequados para determinar a meia-vida.

[21.79] De acordo com as regras atuais, a dose máxima permissível de estrôncio-90 no corpo de um adulto é 1 μCi (1×10^{-6} Ci). Aplicando a relação de velocidade $= kN$, calcule o número de átomos de estrôncio-90 aos quais essa dose corresponde. A que massa de estrôncio-90 isso corresponde? Sua meia-vida é 28,8 anos.

[21.80] Suponha que você tivesse um detector capaz de contar todos os decaimentos de uma amostra radioativa de plutônio-239 ($t_{1/2}$ = 24 mil anos). Quantas contagens por segundo seriam obtidas de uma amostra, que contém 0,385 g de plutônio-239?

21.81 O acetato de metila (CH_3COOCH_3) é formado pela reação de ácido acético com álcool metílico. Se o álcool metílico for marcado com oxigênio-18, este resultará em acetato de metila:

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + H^{18}OCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

(a) Quais das seguintes ligações se quebram na reação: a ligação C—OH do ácido e a ligação O—H do álcool, ou a ligação O—H do ácido e a ligação C—OH do álcool? Justifique sua resposta. (b) Imagine um experimento semelhante com o radioisótopo ^3H, que é chamado de *trítio* e que costuma ser indicado por T. Será que a reação entre CH_3COOH e $TOCH_3$ fornece as mesmas informações a respeito de qual ligação é quebrada, como ocorre na experiência anterior com $H^{18}OCH_3$?

21.82 Um experimento foi desenvolvido para verificar se uma planta aquática absorve íon iodeto da água. O iodo-131 ($t_{1/2}$ = 8,02 dias) foi adicionado como marcador, na forma de íon iodeto, a um tanque com as plantas. A atividade inicial de uma amostra de 1,00 μL de água era 214 contagens por minuto. Após 30 dias, o nível de atividade em 1,00 μL de amostra era 15,7 contagens por minuto. As plantas absorveram iodo da água?

21.83 Cada uma das transmutações a seguir produz um radionuclídeo usado na tomografia por emissão de pósitrons (PET). (a) Nas equações (i) e (ii), identifique a espécie indicada como "X". (b) Na equação (iii), uma das espécies é indicada como "d". O que você acha que isso representa?

(i) ^{14}N (p, α) X

(ii) ^{18}O (p, X) ^{18}F

(iii) ^{14}N (d, n) ^{15}O

21.84 As massas nucleares de ^7Be, ^9Be e ^{10}Be são 7,0147; 9,0100 e 10,0113 *uma*, respectivamente. Qual desses núcleos tem a maior energia de coesão por núcleon?

21.85 Uma amostra de 26,00 g de água contendo trítio, ^3_1H, emite $1,50 \times 10^3$ partículas beta por segundo. O trítio é um emissor beta fraco, com meia-vida de 12,3 anos. Qual fração de todos os hidrogênios na amostra de água é trítio?

21.86 O Sol irradia energia no espaço à velocidade de $3,9 \times 10^{26}$ J/s. (a) Calcule a velocidade da perda de massa do Sol em kg/s. (b) Como essa perda de massa se origina? (c) Estima-se que o Sol contenha 9×10^{56} prótons livres. Quantos prótons por segundo são consumidos em reações nucleares no Sol?

21.87 A energia média liberada na fissão de um único núcleo de urânio-235 é de aproximadamente 3×10^{-11} J. Se a conversão dessa energia em eletricidade em uma usina nuclear tiver 40% de eficiência, qual massa de urânio-235 sofrerá fissão em um ano, em uma usina que produz 1.000 megawatts? Lembre-se de que um watt é 1 J/s.

21.88 Testes em pessoas de Boston, nos anos de 1965 e 1966, após a era dos testes da bomba atômica, revelaram quantidades médias de aproximadamente 2 pCi de radioatividade de plutônio por pessoa. Quantas desintegrações por segundo implica esse nível de atividade? Se cada partícula alfa deposita 8×10^{-13} J de energia e se a massa média de uma pessoa é de 75 kg, calcule o número de rads e rems de radiação no prazo de um ano resultante desse nível de plutônio.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

21.89 Uma amostra de 53,8 mg de perclorato de sódio contém cloro-36 radioativo (cuja massa atômica é 36,0 *uma*). Se 29,6% dos átomos de cloro na amostra são cloro-36 e o restante são átomos de cloro naturalmente não radioativos, quantas desintegrações por segundo são produzidas por essa amostra? A meia-vida do cloro-36 é $3{,}0 \times 10^5$ anos.

21.90 Calcule a massa do octano, $C_8H_{18}(l)$, que deve ser queimada no ar para emitir uma quantidade igual de energia produzida pela fusão de 1,0 g de hidrogênio na seguinte reação de fusão:

$$4\,{}^1_1H \longrightarrow {}^4_2He + 2\,{}^0_1e$$

Suponha que todos os produtos da combustão de octano estejam nas fases gasosas. Aplique os dados do Exercício 21.50, do Apêndice C e das contracapas do livro. A entalpia de formação padrão do octano é −250,1 kJ/mol.

21.91 O urânio encontrado naturalmente consiste em 99,274% de ${}^{238}U$; 0,720% de ${}^{235}U$ e 0,006% de ${}^{233}U$. Como vimos, ${}^{235}U$ é o isótopo que pode ser submetido a uma reação em cadeia nuclear. A maior parte do ${}^{235}U$ utilizado na primeira bomba atômica foi obtida por difusão gasosa de hexafluoreto de urânio, $UF_6(g)$. **(a)** Qual é a massa do UF_6 em um recipiente de 30,0 L de UF_6 a uma pressão de 695 torr e 350 K? **(b)** Qual é a massa do ${}^{235}U$ na amostra descrita no item (a)? **(c)** Agora, suponha que o UF_6 seja difundido por meio de uma barreira porosa e que a variação na razão entre ${}^{238}U$ e ${}^{235}U$, no gás difundido, possa ser descrita pela Equação 10.23. Qual é a massa de ${}^{235}U$ em uma amostra do gás difundido análogo ao do item (a)? **(d)** Após mais um ciclo de difusão gasosa, qual é a percentagem de ${}^{235}UF_6$ na amostra?

21.92 Uma amostra de um emissor alfa com atividade de 0,18 Ci é armazenada em um recipiente selado de 25,0 mL, a 22 °C, por 245 dias. **(a)** Quantas partículas alfa são formadas durante esse período? **(b)** Suponha que cada partícula alfa seja convertida em um átomo de hélio, qual é a pressão parcial do gás hélio no recipiente depois desse período de 245 dias?

[21.93] Amostras de carvão de Stonehenge na Inglaterra foram queimadas em O_2, e o gás CO_2 resultante foi borbulhado em uma solução de $Ca(OH)_2$ (água de cal). Isso resultou em um precipitado de $CaCO_3$, que foi removido por filtração e secado. Uma amostra de 788 mg de $CaCO_3$ tinha radioatividade de $1{,}5 \times 10^{-2}$ Bq por causa do carbono-14. Por comparação, os organismos vivos sofrem 15,3 desintegrações por minuto, por grama de carbono. Com base na meia-vida do carbono-14, 5.700 anos, calcule a idade da amostra de carvão.

21.94 Uma amostra de 25,0 mL de uma solução de 0,050 *M* de nitrato de bário foi misturada a 25,0 mL de uma solução de 0,050 *M* de sulfato de sódio marcada com enxofre 35 radioativo. A atividade da solução inicial de sulfato de sódio era $1{,}22 \times 10^6$ Bq/mL. Depois que o precipitado resultante foi removido por filtração, foi verificado que o filtrado resultante tinha atividade de 250 Bq/mL. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação ocorrida. **(b)** Calcule K_{ps} para o precipitado sob as condições do experimento.

ELABORE UM EXPERIMENTO

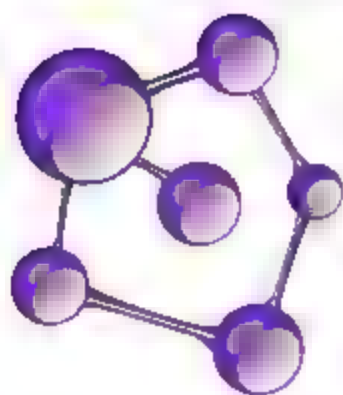
Este capítulo abordou as propriedades dos elementos radioativos. Visto que a radioatividade pode ter efeitos nocivos sobre a saúde humana, são necessários procedimentos experimentais muito rigorosos e precauções ao realizar experiências com materiais radioativos. Por isso, normalmente não há experiências que envolvam substâncias radioativas em laboratórios de química geral. No entanto, podemos considerar a concepção de algumas experiências hipotéticas que nos permitiriam explorar certas propriedades do rádio, descoberto por Marie e Pierre Curie em 1898.

(a) Um aspecto fundamental da descoberta do rádio foi a observação de Marie Curie de que a *uraninita*, minério natural de urânio, tinha radioatividade maior do que o metal de urânio puro. Elabore um experimento para reproduzir essa observação e obter uma razão da atividade da uraninita em relação a do urânio puro.

(b) O rádio foi isolado pela primeira vez na forma de sais de haletos. Suponha que você tenha amostras puras de rádio metálico e brometo de rádio. Os tamanhos das amostras são da ordem de miligramas e não são passíveis de formas habituais de análise elementar. Seria possível usar um dispositivo para medir a radioatividade e determinar quantitativamente a fórmula empírica do brometo de rádio? Qual informação você poderia usar que o casal Curie provavelmente não tinha no momento da descoberta?

(c) Suponha que você tenha o período de um ano para medir a meia-vida do rádio e seus elementos relacionados. Você tem algumas amostras puras e um dispositivo que mede quantitativamente a radioatividade.

Seria possível determinar a meia-vida dos elementos nas amostras? As restrições experimentais seriam diferentes dependendo de a meia-vida ser de 10 ou 1.000 anos?

(d) Antes que seus efeitos negativos sobre a saúde fossem mais bem compreendidos, pequenas quantidades de sais de rádio eram usadas em relógios que "brilham no escuro", conforme o ilustrado a seguir. O brilho não é diretamente por causa da radioatividade do rádio; na verdade, o rádio é combinado a uma substância luminescente, como o sulfeto de zinco, que brilha quando exposto à radiação. Suponha que você tenha amostras puras de rádio e sulfeto de zinco. Como pode determinar se o brilho do sulfeto zinco resulta de radiação alfa, beta ou gama? Que tipo de dispositivo poderia ser projetado para usar o brilho como medida da quantidade de radioatividade de uma amostra?

QUÍMICA DOS NÃO METAIS

Tudo o que vemos na foto da página ao lado é composto de não metais. A água, naturalmente, é H_2O, e a areia é, em grande parte, SiO_2. Embora não possamos enxergá-lo, o ar contém, sobretudo, N_2 e O_2 com quantidades muito menores de outras substâncias não metálicas. A palmeira também é composta, principalmente, de elementos não metálicos.

Neste capítulo, apresentaremos uma visão panorâmica da química descritiva dos elementos não metálicos, começando pelo hidrogênio e avançando, grupo a grupo, da direita para a esquerda na tabela periódica. Veremos de que forma eles ocorrem na natureza, a maneira como são isolados de suas fontes naturais e como são usados. Daremos destaque especial ao hidrogênio, ao oxigênio, ao nitrogênio e ao carbono porque esses quatro não metais formam muitos compostos comercialmente importantes e respondem por 99% dos átomos exigidos pelas células vivas.

À medida que estudamos a *química descritiva*, é importante identificar tendências em vez de tentar memorizar todos os fatos apresentados. A tabela periódica é a ferramenta mais valiosa nesse sentido.

22.1 | TENDÊNCIAS PERIÓDICAS E REAÇÕES QUÍMICAS

Antes de iniciar o estudo deste capítulo, é importante lembrar que podemos classificar os elementos como metais, metaloides e não metais. ∞ (Seção 7.6) Exceto pelo hidrogênio, que é um caso especial, os não metais ocupam a parte direita superior da tabela periódica. Essa divisão dos elementos está relacionada às tendências nas propriedades dos elementos, conforme resumido na **Figura 22.1**. A eletronegatividade, por exemplo, aumenta à medida que avançamos da esquerda para a direita ao longo de um período da tabela, e diminui à medida que descemos por um grupo. Os não metais, portanto, têm eletronegatividades mais elevadas do que os metais. Essa diferença leva à formação de sólidos iônicos em reações entre metais e não metais. ∞ (seções 7.6, 8.2 e 8.4) Por outro lado, os compostos formados entre dois ou mais não metais costumam ser substâncias moleculares. ∞ (seções 7.8 e 8.4)

O QUE VEREMOS

22.1 | Tendências periódicas e reações químicas Começaremos com uma revisão das tendências periódicas e dos tipos de reações químicas, voltando o foco para os padrões gerais de comportamento, à medida que examinamos cada família da tabela periódica.

22.2 | Hidrogênio O primeiro não metal que examinaremos, o hidrogênio, forma compostos com a maioria dos outros não metais.

22.3 | Grupo 8A: gases nobres Em seguida, abordaremos os gases nobres, elementos que compõem o grupo 8A e que exibem reatividade química muito limitada.

22.4 | Grupo 7A: halogênios Vamos estudar os elementos mais eletronegativos, os halogênios, do grupo 7A.

22.5 | Oxigênio Em seguida, vamos analisar o oxigênio, o elemento mais abundante na crosta terrestre e no corpo humano, além dos compostos de óxido e peróxido formados por ele.

22.6 | Outros elementos do grupo 6A: S, Se, Te e Po Estudaremos os outros membros do grupo 6A (S, Se, Te e Po), dos quais o enxofre é o mais importante.

22.7 | Nitrogênio Nesta seção, abordaremos o nitrogênio, um componente-chave da atmosfera, que forma compostos nos quais o número de oxidação varia de −3 a +5, incluindo importantes compostos como NH_3 e HNO_3.

22.8 | Outros elementos do grupo 5A: P, As, Sb e Bi Ao analisar os outros membros do grupo 5A (P, As, Sb e Bi), veremos em detalhes o fósforo — o mais importante em termos comerciais e o único, dentre eles, a desempenhar papel crucial e benéfico nos sistemas biológicos.

22.9 | Carbono A seguir, os compostos inorgânicos do carbono serão o foco dos estudos.

22.10 | Outros elementos do grupo 4A: Si, Ge, Sn e Pb Agora é a vez do silício, o elemento mais abundante e significativo dos membros mais pesados do grupo 4A.

22.11 | Boro Por fim, examinaremos o boro, o único elemento não metálico do grupo 3A.

PRAIA TROPICAL.

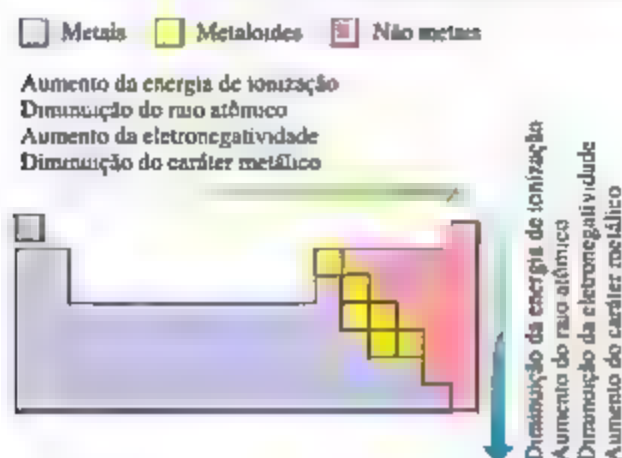



Figura 22.1 Tendências em propriedades elementares.

A química exibida pelo primeiro membro de um grupo de não metais pode diferir de várias maneiras importantes dos membros subsequentes. Duas diferenças merecem destaque: (1) O primeiro membro é capaz de acomodar menos vizinhos ligados. (Seção 8.7) Por exemplo, o nitrogênio é capaz de ligar-se a um máximo de três átomos de Cl, NCl_3, enquanto o fósforo pode se ligar a cinco, PCl_5. O pequeno tamanho do nitrogênio é, em grande parte, responsável por essa diferença. (2) O primeiro membro pode formar ligações π mais facilmente. Essa tendência também ocorre, em parte, em razão do tamanho, uma vez que átomos pequenos são capazes de se aproximar mais uns dos outros. Como resultado, a superposição dos orbitais *p*, que resulta na formação de ligações π, é mais eficiente para o primeiro elemento em cada grupo (**Figura 22.2**). Uma sobreposição mais eficiente significa ligações π mais fortes, conforme reflete nas entalpias de ligação. (Seção 8.8) Por exemplo, a diferença nas entalpias de ligação das ligações C−C e C=C é de aproximadamente 270 kJ/mol (Tabela 8.4); esse valor alto representa a "força" de uma ligação π carbono−carbono. Por outro lado, a diferença entre Si−Si e Si=Si é de cerca de 100 kJ/mol, significativamente mais baixa que para o carbono, refletindo uma ligação π mais fraca.

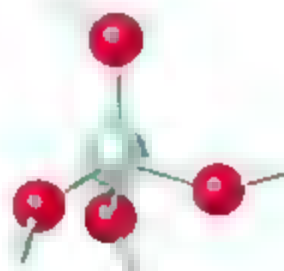
Como podemos perceber, as ligações π são especialmente importantes na química dos elementos carbono, nitrogênio e oxigênio, sendo cada um deles o primeiro membro em seus grupos. Os elementos nesses grupos têm tendência a formar apenas ligações simples.

A habilidade dos elementos do 2º período em formar ligações π é um fator importante na determinação das formas elementares desses elementos. Por exemplo, compare o carbono e o silício. O carbono tem cinco alótropos cristalinos: diamante, grafite, fulereno, grafeno e nanotubos de carbono. (seções 12.7 e 12.9) O diamante é um sólido covalente formado por ligações σ C−C, mas nenhuma π. Grafite, fulereno, grafeno e nanotubos de carbono têm ligações π que resultam da superposição lateral dos orbitais *p*. O silício elementar, contudo, existe apenas como um sólido covalente semelhante ao diamante com ligações σ; mas não exibe nenhuma forma que seja similar à da grafite, do fulereno, do grafeno ou dos nanotubos de carbono, aparentemente porque as ligações π Si−Si são muito fracas.

Analogamente, vemos diferenças significativas nos dióxidos de carbono e de silício, em virtude de suas relativas habilidades em formar ligações π (**Figura 22.3**). CO_2 é uma substância molecular com ligações duplas C=O, enquanto SiO_2 é um sólido covalente no qual quatro átomos de oxigênio estão ligados a cada átomo de silício por meio de ligações simples, formando uma estrutura estendida que tem a fórmula empírica SiO_2.

Reflita

O nitrogênio é encontrado na natureza como $N_2(g)$. Pode-se esperar encontrar fósforo na natureza como $P_2(g)$? Justifique sua resposta.

Figura 22.2 Ligações π nos elementos dos períodos 2 e 3.

Fragmento da estrutura estendida do SiO_2. Si forma apenas ligações simples

CO_2. C forma ligações duplas

Figura 22.3 Comparação das ligações em SiO_2 e em CO_2.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.1

Identificação de propriedades elementares

Dos elementos Li, K, N, P e Ne qual (a) é o mais eletronegativo, (b) tem o maior caráter metálico, (c) pode ligar-se a mais de quatro átomos em uma molécula, (d) forma ligações π mais facilmente?

SOLUÇÃO

Analise Com base em uma lista de elementos, deve-se determinar várias propriedades que podem ser relacionadas às tendências periódicas.

Planeje Podemos observar as figuras 22.1 e 22.2 para nos guiar nas respostas.

Resolva

(a) A eletronegatividade aumenta à medida que avançamos no sentido da parte superior direita da tabela periódica, excluindo os gases nobres. Portanto, o nitrogênio (N) é o elemento mais eletronegativo entre os listados.

(b) O caráter metálico é inversamente proporcional à eletronegatividade — quanto menos eletronegativo é um elemento, maior será o seu caráter metálico. Dessa forma, o potássio (K) é o elemento com o maior caráter metálico, uma vez que está mais próximo do canto inferior esquerdo da tabela periódica.

(c) Os não metais tendem a formar compostos moleculares, logo podemos restringir a escolha aos três não metais da lista: N, P e Ne. Para formar mais de quatro ligações, um elemento deve ser capaz de expandir sua camada de valência para permitir mais de um octeto de elétrons ao seu redor. Essa expansão ocorre para elementos no terceiro período em diante da tabela periódica; N e Ne estão no segundo período e não sofrem expansão da camada de valência. Portanto, a resposta é o fósforo (P).

(d) Os não metais do segundo período formam ligações π mais facilmente que os elementos do terceiro período em diante. Uma vez que não são conhecidos compostos que tenham ligações covalentes com o gás nobre Ne, N é o elemento da lista que forma ligações π mais facilmente.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes afirmações descreve corretamente uma diferença entre a química do oxigênio e do enxofre? (a) O oxigênio é um não metal e o enxofre, um metaloide. (b) O oxigênio pode formar mais de quatro ligações, enquanto o enxofre não. (c) O enxofre tem uma eletronegatividade superior à do oxigênio. (d) O oxigênio tem maior capacidade de formar ligações π que o enxofre.

Para praticar: exercício 2

Dos elementos Be, C, Cl, Sb e Cs qual (a) tem a eletronegatividade mais baixa; (b) o maior caráter metálico; (c) é o mais provável de participar na formação de ligação π; (d) é o mais provável de ser um metaloide?

REAÇÕES QUÍMICAS

Uma vez que O_2 e H_2O são abundantes no ambiente, é particularmente importante considerar as possíveis reações dessas substâncias com outros compostos. Cerca de um terço das reações abordadas neste capítulo envolve O_2 (reações de oxidação ou combustão) ou H_2O (em especial, reações de transferência de prótons).

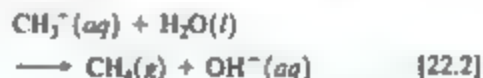
Nas reações de combustão (Seção 3.2), compostos contendo hidrogênio produzem H_2O. Já os compostos que contêm carbono produzem CO_2 (a menos que a quantidade de O_2 seja insuficiente, neste caso, pode-se formar CO ou até mesmo C). Compostos contendo nitrogênio tendem a formar N_2, apesar de a formação de NO também ser uma possibilidade em casos especiais. Uma reação que ilustra essas generalizações é a seguinte:

$$4\,CH_3NH_2(g) + 9\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + 2\,N_2(g) \quad [22.1]$$

A formação de H_2O, CO_2 e N_2 reflete as altas estabilidades termodinâmicas dessas substâncias, indicadas pelas altas energias de ligação para as ligações O—H, C=O e N≡N (463, 799 e 941 kJ/mol, respectivamente). (Seção 8.8)

Ao lidar com reações de transferência de próton, lembre-se de que, quanto mais fraco é um ácido de Brønsted–Lowry, mais forte será a sua base conjugada. (Seção 16.2) Por exemplo, H_2, OH^-, NH_3 e CH_4 são doadores de próton extremamente fracos, que *não* têm tendência em agir como ácidos em água. Portanto, as espécies formadas a partir deles por remoção de um ou mais prótons são bases extremamente fortes. Todas reagem rapidamente com a água, removendo prótons do H_2O para formar OH^-. Duas reações representativas são:

$$CH_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + OH^-(aq) \quad [22.2]$$

$$N^{3-}(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3\,OH^-(aq) \quad [22.3]$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.2

Determinação de produtos de reações químicas

Determine os produtos formados em cada uma das seguintes reações e escreva uma equação balanceada.

(a) $CH_3NHNH_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$?

(b) $Mg_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$?

SOLUÇÃO

Analise Com base nos reagentes de duas equações químicas, deve-se determinar os produtos e, em seguida, balancear as equações.

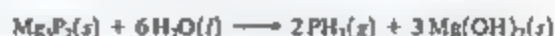
Planeje Precisamos examinar os reagentes para verificar se existe um possível tipo de reação que possamos reconhecer. No item (a), o composto de carbono está reagindo com O_2, sugerindo que seja uma reação de combustão. No item (b), a água reage com um composto iônico. O ânion, P^{3-}, é uma base forte, e H_2O é capaz de agir como um ácido, de modo que os reagentes sugerem uma reação ácido–base (transferência de próton).

Resolva

(a) Com base na composição elementar do composto de carbono, essa reação de combustão deve produzir CO_2, H_2O e N_2:

$$2\,CH_3NHNH_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g) + 2\,N_2(g)$$

(b) Mg_3P_2 é iônico, consistindo em íons Mg^{2+} e P^{3-}. O íon P^{3-}, assim como N^{3-}, tem forte afinidade por prótons e reage com H_2O para formar OH^- e PH_3 (PH^{2-}, PH_2^- e PH_3 são doadores de prótons extremamente fracos).

$$Mg_3P_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,PH_3(g) + 3\,Mg(OH)_2(s)$$

$Mg(OH)_2$ tem baixa solubilidade em água e precipitará.

Para praticar: exercício 1

Quando CaC_2 reage com água, qual composto contendo carbono é formado?

(a) CO, (b) CO_2, (c) CH_4, (d) C_2H_2, (e) H_2CO_3.

Para praticar: exercício 2

Escreva uma equação balanceada para a reação do hidreto de sódio sólido com água.

22.2 | HIDROGÊNIO

O químico inglês Henry Cavendish (1731–1810) foi o primeiro a isolar o hidrogênio. Visto que o elemento produz água quando queimado no ar, o químico francês Antoine Lavoisier ∞ (Figura 3.1) deu a ele o nome de *hidrogênio*, que significa "produtor de água" (do grego: *hydro*, água; *gennao*, produzir).

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo e o combustível nuclear consumido pelo Sol e outras estrelas para produzir energia. ∞ (Seção 21.8) Embora aproximadamente 75% do universo seja composto de hidrogênio, ele responde por apenas 0,87% da massa da Terra. A maior parte do hidrogênio do planeta é encontrada associada ao oxigênio. A água, que tem 11% de massa de hidrogênio, é o composto de hidrogênio mais abundante.

ISÓTOPOS DE HIDROGÊNIO

O isótopo mais comum do hidrogênio, ${}^1_1H$, tem um núcleo formado por um único próton. O isótopo, algumas vezes denominado **prótio**,* constitui 99,9844% do hidrogênio natural.

Dois outros isótopos são conhecidos: ${}^2_1H$, cujo núcleo contém um próton e um nêutron, e ${}^3_1H$, cujo núcleo contém um próton e dois nêutrons. O isótopo ${}^2_1H$, chamado **deutério**, constitui 0,0156% do hidrogênio natural. Não é radioativo e costuma receber o símbolo D nas fórmulas químicas, como em D_2O (óxido de deutério), conhecido como *água pesada*.

Pelo fato de um átomo de deutério ser aproximadamente duas vezes mais massivo que outro de prótio, as propriedades das substâncias com deutério variam ligeiramente daquelas com o seu análogo, o prótio. Por exemplo, os pontos de fusão e ebulição normais de D_2O são 3,81 °C e 101,42 °C, respectivamente, enquanto para H_2O são 0,00 °C e 100,00 °C. Não surpreende que a densidade de D_2O a 25 °C (1,104 g/mL) seja maior que a de H_2O (0,997 g/mL). A substituição do prótio pelo deutério (processo chamado *deuteração*) também pode exercer efeito profundo nas velocidades das reações, fenômeno chamado de *efeito cinético de isótopo*. Por exemplo, a água pesada pode ser obtida por meio da eletrólise da água comum [$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$], porque a pequena quantidade de D_2O natural presente na amostra sofre eletrólise a uma velocidade mais baixa do que H_2O, tornando-se, portanto, concentrada durante a reação.

O terceiro isótopo, ${}^3_1H$, o **trítio**, é radioativo, com meia-vida de 12,3 anos:

$${}^3_1H \longrightarrow {}^3_2He + {}^{\ 0}_{-1}e \quad t_{1/2} = 12{,}3 \text{ anos} \qquad [22.4]$$

Em razão da sua meia-vida curta, a existência natural do trítio resume-se apenas a quantidades traço. O isótopo pode ser sintetizado em reatores nucleares por meio do bombardeamento de lítio-6 com nêutrons.

$${}^6_3Li + {}^1_0n \longrightarrow {}^3_1H + {}^4_2He \qquad [22.5]$$

O deutério e o trítio têm se mostrado valiosos no estudo de reações de compostos que contêm hidrogênio. Um composto pode ser "marcado" pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio normais em posições específicas na molécula por átomos de deutério ou trítio. Ao comparar a posição dos átomos marcados nos reagentes e nos produtos, geralmente, pode-se inferir um mecanismo da reação. Quando o álcool metílico (CH_3OH) é colocado

* Esta nomenclatura dos isótopos limita-se ao hidrogênio. Por causa das grandes diferenças proporcionais em suas massas, os isótopos de H mostram um número substancialmente maior de diferenças em suas propriedades do que os isótopos dos demais elementos mais pesados.

em D_2O, por exemplo, o átomo de hidrogênio da ligação O—H troca rapidamente com os átomos de D, formando CH_3OD. Os átomos de H do grupo CH_3 não fazem trocas. Esse experimento demonstra a estabilidade cinética das ligações C—H e revela a velocidade na qual a ligação O—H na molécula se quebra e volta a se formar.

PROPRIEDADES DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o único elemento que não faz parte de qualquer família na tabela periódica. Em razão de sua configuração eletrônica $1s^1$, ele costuma ser colocado acima do lítio na tabela periódica. Entretanto, definitivamente, *não é* um metal alcalino; uma vez que forma um íon positivo com menor facilidade que qualquer metal alcalino. A energia de ionização do átomo de hidrogênio é 1.312 kJ/mol, enquanto a do lítio é 520 kJ/mol.

Em alguns casos, o hidrogênio é colocado acima dos halogênios na tabela periódica, porque o átomo de hidrogênio pode receber um elétron para formar o *íon hidreto*, H^-, que apresenta configuração eletrônica igual à do hélio. Entretanto, a afinidade eletrônica do hidrogênio ($E = -73$ kJ/mol) não é tão grande quanto a de qualquer halogênio. De modo geral, o hidrogênio não mostra mais semelhanças em relação aos halogênios do que aos metais alcalinos.

O hidrogênio elementar existe em temperatura ambiente como um gás incolor, inodoro e sem sabor, na forma de moléculas diatômicas. Podemos chamar H_2 de *di-hidrogênio*, mas ele é popularmente chamado de *hidrogênio molecular*, ou simplesmente hidrogênio. Como H_2 é apolar e tem apenas dois elétrons, as forças atrativas entre as moléculas são extremamente fracas. Como resultado, seus pontos de fusão (−259 °C) e de ebulição (−253 °C) são muito baixos.

A entalpia da ligação H—H (436 kJ/mol) é alta para uma ligação simples. (Tabela 8.4) Por comparação, a entalpia da ligação Cl—Cl é apenas 242 kJ/mol. Em virtude do H_2 ter ligação forte, a maioria das reações do H_2 é lenta à temperatura ambiente. Entretanto, a molécula é ativada rapidamente por calor, irradiação ou catálise. O processo de ativação geralmente produz átomos de hidrogênio, que são muito mais reativos. Como H_2 é ativado, ele reage de maneira rápida e exotérmica com uma grande variedade de substâncias.

Reflita

Se H_2 é ativado para produzir H^+, qual deverá ser o outro produto?

O hidrogênio forma ligações covalentes fortes com muitos outros elementos, inclusive com o oxigênio; a entalpia da ligação O—H é 463 kJ/mol. A formação da forte ligação O—H torna o hidrogênio um agente redutor eficiente para muitos óxidos metálicos. Por exemplo, quando H_2 passa por CuO aquecido, cobre é produzido:

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g) \quad [22.6]$$

Quando H_2 é queimado no ar, ocorre uma reação vigorosa, resultando em H_2O. Até mesmo o ar, que contém 4% de H_2 em volume, é potencialmente explosivo. A combustão de misturas de hidrogênio—oxigênio costuma ser usada como combustível líquido em motores de foguetes, como os dos ônibus espaciais. Neste caso, o hidrogênio e o oxigênio são armazenados a baixas temperaturas na forma líquida.

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Quando uma pequena quantidade de H_2 é necessária em laboratório, ele costuma ser obtido por meio da reação entre um metal ativo, como o zinco, e uma solução diluída de um ácido forte, como HCl ou H_2SO_4

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \quad [22.7]$$

Grandes quantidades de H_2 são produzidas pela reação de metano com vapor d'água a 1.100 °C. Podemos considerar que esse processo envolve duas reações.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \quad [22.8]$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \quad [22.9]$$

Quando aquecido com água a aproximadamente 1.000 °C, o carbono também passa a ser outra fonte de H_2.

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + CO(g) \quad [22.10]$$

Essa mistura, conhecida como *gás d'água*, é usada como combustível industrial.

A eletrólise da água consome muita energia e, por isso, é onerosa para uso comercial na produção de H_2. Entretanto, H_2 é um subproduto na eletrólise de soluções de salmoura (NaCl), no processo de fabricação de Cl_2 e NaOH

$$2\,NaCl(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{eletrólise}} H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,NaOH(aq) \quad [22.11]$$

Reflita

Quais são os estados de oxidação dos átomos de H nas equações 22.7 a 22.11?

A reação de hidrogênio com o oxigênio é altamente exotérmica:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \quad \Delta H = -483{,}6\ kJ \quad [22.12]$$

Visto que tem baixa massa molar e elevada entalpia de combustão, o H_2 apresenta alta densidade de energia por massa. (Isto é, sua combustão produz alta energia por grama.) Além disso, o único produto da reação é vapor d'água; isto significa que o hidrogênio é ecologicamente mais limpo do que os combustíveis fósseis. Sendo assim, a perspectiva de um amplo uso do hidrogênio como combustível é bastante atraente.

O termo "economia do hidrogênio" é utilizado para descrever o conceito de disponibilizar e utilizar o hidrogênio como combustível, em substituição aos combustíveis fósseis. Para desenvolver uma economia do hidrogênio, seria necessário gerar hidrogênio elementar em grande escala e providenciar seu transporte e armazenamento. No entanto, essas questões impõem consideráveis desafios técnicos.

A **Figura 22.4** ilustra várias fontes e usos do combustível H_2. Sua geração por eletrólise da água é, em princípio, a alternativa mais limpa, porque esse processo — o inverso da Equação 22.11 — produz apenas hidrogênio e oxigênio. (Figura 1.7 e Seção 20.9) No entanto, a energia necessária para eletrolisar água deve vir de algum lugar. Se queimarmos combustíveis fósseis para gerar essa energia, não avançaremos muito rumo a uma verdadeira economia do hidrogênio. Por outro lado, se a energia para a eletrólise viesse de uma usina hidrelétrica ou nuclear, células solares, ou geradores eólicos, o consumo de fontes de energia não renováveis e a produção indesejada do CO_2 poderiam ser evitados.

A armazenagem do hidrogênio é outro obstáculo técnico a ser superado no desenvolvimento de uma economia do hidrogênio. Apesar de $H_2(g)$ ter alta densidade de energia por massa, possui baixa densidade de energia por volume. Assim, armazenar hidrogênio como gás requer um grande volume em comparação à energia que ele proporciona. Existem também questões de segurança associadas ao manuseio e armazenamento do gás, porque sua combustão pode ser explosiva. Armazenar hidrogênio sob a forma de vários compostos, como o hidreto $LiAlH_4$, está sendo pesquisado como meio de reduzir o volume e aumentar a segurança. Contudo, um problema dessa abordagem é que esses compostos têm alta densidade de energia por volume, mas baixa densidade de energia por massa.

Exercícios relacionados: 22.29, 22.30, 22.94

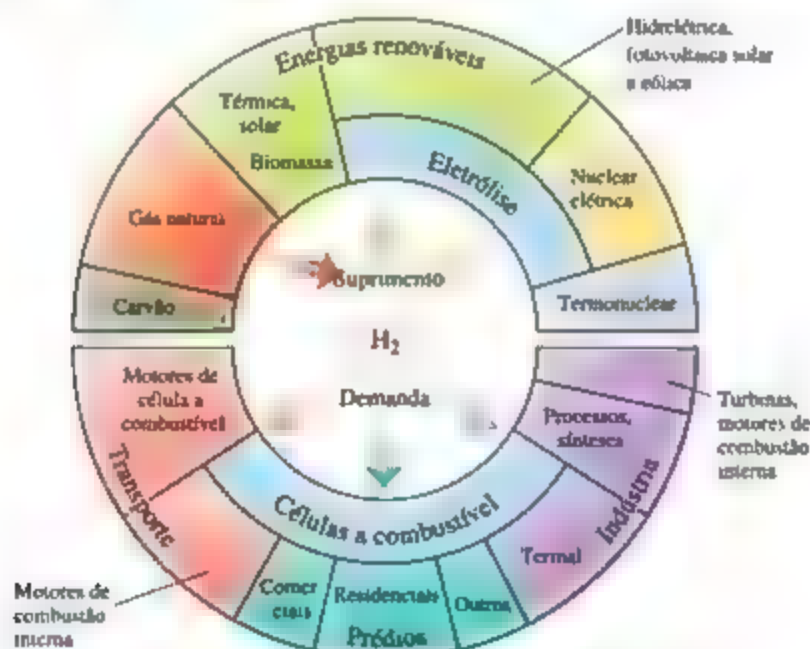



Figura 22.4 A "economia do hidrogênio" exigiria que o elemento fosse produzido a partir de várias fontes e utilizado em aplicações relacionadas à energia.

USOS DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio é uma substância comercialmente importante: cerca de $5{,}0 \times 10^{10}$ kg (50 milhões de toneladas) são produzidos nos Estados Unidos, por ano. Quase a metade do H_2 produzido é usada para sintetizar amônia por meio do processo de Haber. (Seção 15.2) Grande parte do hidrogênio restante atua na conversão de hidrocarbonetos de alto peso molecular do petróleo em hidrocarbonetos de menor peso molecular, adequados como combustível (gasolina, diesel e outros) em um processo conhecido como *craqueamento*. O hidrogênio também é usado para fabricar metanol

por meio de reação catalítica de CO e H_2 em altas pressão e temperatura.

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) \qquad [22.13]$$

COMPOSTOS BINÁRIOS DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio reage com outros elementos para formar três tipos de composto: (1) hidretos iônicos; (2) hidretos metálicos, e (3) hidretos moleculares.

Os **hidretos iônicos** são formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos mais pesados (Ca, Sr e Ba). Esses metais ativos são bem menos eletronegativos que o hidrogênio. Consequentemente, o hidrogênio recebe elétrons deles para formar íons hidreto (H^-):

$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad [22.14]$$

O íon hidreto é muito básico e reage rapidamente com compostos, contendo até mesmo prótons fracamente ácidos para formar H_2.

$$H^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + OH^-(aq) \qquad [22.15]$$

Dessa forma, os hidretos iônicos podem ser usados como fontes convenientes (apesar de caras) de H_2.

O hidreto de cálcio (CaH_2) é usado para inflar barcos salva-vidas, balões de previsão de tempo, entre outros casos em que seja útil um meio simples e compacto de gerar H_2 (**Figura 22.5**).

A reação entre H^- e H_2O (Equação 22.15) é uma reação ácido–base *e* uma reação redox. Portanto, o íon H^- é uma boa base *e* um bom agente redutor. Na realidade, os hidretos são capazes de reduzir o O_2 a OH^-.

$$2NaH(s) + O_2(g) \longrightarrow 2NaOH(s) \qquad [22.16]$$

Por essa razão, os hidretos costumam ser armazenados em um ambiente livre tanto de umidade quanto de ar.

Os **hidretos metálicos** são formados quando o hidrogênio reage com metais de transição. Esses compostos são assim chamados porque mantêm suas propriedades metálicas. Em muitos hidretos metálicos, a razão entre os átomos metálicos e os de hidrogênio não é fixa nem em números inteiros pequenos. A composição pode variar dentro de uma faixa, dependendo das condições da reação. Por exemplo, TiH_2 pode ser produzido, mas geralmente as preparações resultam em $TiH_{1,8}$. Esses hidretos metálicos não estequiométricos são, muitas vezes, chamados de *hidretos intersticiais*. Visto que os átomos de hidrogênio são pequenos o suficiente para ocupar os espaços entre os átomos metálicos, muitos hidretos metálicos atuam como ligas intersticiais. ∞ (Seção 12.3)

Os **hidretos moleculares**, formados por não metais ou metaloides, são gases ou líquidos sob condições padrão. Os hidretos moleculares simples estão listados na **Figura 22.6**, com suas energias livre de formação, $\Delta G°_f$. ∞ (Seção 19.5) Em cada família, a estabilidade térmica (*medida como* $\Delta G°_f$) diminui à medida que descemos na família. (Lembre-se de que, quanto mais estável for um composto em relação aos seus elementos sob condições padrão, mais negativo será o valor de $\Delta G°_f$).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

As imagens a seguir apresentam uma reação exotérmica. O béquer à direita está mais quente ou mais frio do que o outro à esquerda?

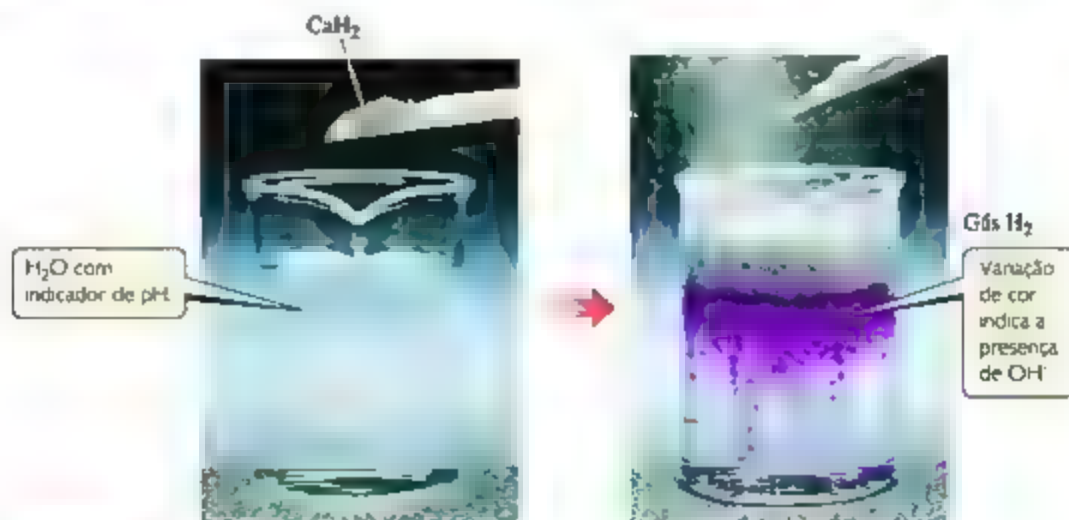



Figura 22.5 Reação de CaH_2 com água.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o hidreto termodinamicamente mais estável? E qual é o termodinamicamente menos estável?

4A	5A	6A	7A
$CH_4(g)$ 50,8	$NH_3(g)$ 16,7	$H_2O(l)$ 237	$HF(g)$ 271
$SiH_4(g)$ +56.9	$PH_3(g)$ +18,2	$H_2S(g)$ 33,0	$HCl(g)$ −95,3
$GeH_4(g)$ +117	$AsH_3(g)$ +111	$H_2Se(g)$ +71	$HBr(g)$ −53,2
	$SbH_3(g)$ +187	$H_2Te(g)$ +138	$HI(g)$ +1,30

Figura 22.4 Energias livres padrão de formação de hidretos moleculares. Todos os valores em quilojoules por mol de hidreto.

22.3 | GRUPO 8A: GASES NOBRES

Os elementos do grupo 8A são quimicamente não reativos. Na realidade, a maioria das nossas referências a esses elementos foi em relação às suas propriedades físicas, como quando abordamos as forças intermoleculares. (Seção 11.2) A relativa inércia química desses elementos deve-se à presença de um octeto completo de elétrons em sua camada de valência (exceto He, que tem apenas o subnível 1s completo). A estabilidade de tal arranjo é percebida a partir das altas energias de ionização dos elementos do grupo 8A. (Seção 7.4)

Todos os elementos do grupo 8A são gases à temperatura ambiente. São componentes da atmosfera da Terra, com exceção do radônio, que existe apenas como um radioisótopo de vida curta. (Seção 21.9) Somente o argônio é relativamente abundante. (Tabela 18.1)

Neônio, argônio, criptônio e xenônio são utilizados em dispositivos de iluminação, expositores e aplicações em laser, nos quais os átomos são excitados eletricamente e os elétrons que estão em um estado de maior energia emitem luz ao retornarem ao estado fundamental. (Seção 6.2) O argônio é usado como atmosfera de preenchimento em lâmpadas incandescentes. O gás afasta o calor do filamento, mas não reage com ele. Esse elemento também serve como atmosfera protetora para prevenir a oxidação em soldas e em determinados processos metalúrgicos de alta temperatura.

O hélio é, de muitas maneiras, o mais importante dos gases nobres. O hélio líquido é usado como refrigerante em experimentos com temperaturas muito baixas, entrando em ebulição a 4,2 K sob 1 atm de pressão, o ponto de ebulição mais baixo de todas as substâncias. É encontrado em concentrações relativamente altas em muitas fontes naturais.

COMPOSTOS DE GASES NOBRES

Por serem extremamente estáveis, os gases nobres sofrem reações apenas sob condições rigorosas. Com isso, podemos supor que os mais pesados sejam mais suscetíveis a formar compostos porque suas energias de ionização são mais baixas. (Figura 7.9) Uma energia de ionização mais baixa sugere a possibilidade de compartilhar um elétron com outro átomo, levando a uma ligação química. Além disso, uma vez que os elementos do grupo 8A (exceto o hélio) já apresentam oito elétrons nas suas camadas de valência, a formação de ligações covalentes exigirá uma expansão na camada de valência. (Seção 8.7)

O primeiro composto de gás nobre foi relatado em 1962. A descoberta causou sensação porque acabava com a crença de que os elementos dos gases nobres eram inertes. O estudo inicial envolvia o xenônio em combinação com o flúor, sendo este o elemento que deveria ser o mais reativo em atrair densidade eletrônica de outro átomo. Desde então, vários compostos de xenônio com flúor e oxigênio têm sido preparados (**Tabela 22.1**). Os fluoretos XeF_2, XeF_4 e XeF_6 são preparados pela reação direta dos elementos. Ao variar a proporção dos reagentes e alterar as condições de reação, um dos três compostos pode ser obtido, de modo que os compostos que contêm oxigênio são formados quando os fluoretos reagem com a água, por exemplo:

$$XeF_6(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(aq) + 6\,HF(aq) \qquad [22.17]$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.3

Determinação de uma estrutura molecular

Utilize o modelo VSEPR para determinar a estrutura de XeF_4.

SOLUÇÃO

Analise Deve-se determinar a estrutura geométrica com base apenas na fórmula molecular.

Planeje Em primeiro lugar, devemos escrever a estrutura de Lewis para a molécula. Depois, contamos o número de pares de elétrons (domínios) ao redor do átomo de Xe e usamos esse número e o número de ligações para determinar a geometria.

Resolva Existem 36 elétrons na camada de valência da molécula (8 do xenônio e 7 de cada átomo de flúor). Se formarmos quatro ligações Xe—F, cada flúor terá o seu octeto satisfeito. Xe tem 12 elétrons em seu nível de valência, de modo que esperamos uma disposição octaédrica dos seis pares de elétrons. Dois desses pares são não ligantes, e uma vez que eles precisam de um volume maior que os pares ligantes (Seção 9.2), é razoável esperar que esses pares não ligantes sejam opostos entre si. A estrutura esperada é quadrática plana, como mostrada na **Figura 22.7**.

Comentário A estrutura determinada experimentalmente está de acordo com essa suposição.

Para praticar: exercício 1

Foram caracterizados compostos contendo o íon XeF_3^+. Descreva a geometria do domínio eletrônico e a geometria molecular desse íon. (a) trigonal plana, trigonal plana; (b) tetraédrico, piramidal trigonal; (c) bipiramidal trigonal, em forma de T; (d) tetraédrica, tetraédrica; (e) octaédrica, quadrática plana.

Para praticar: exercício 2

Descreva a geometria do domínio eletrônico e a geometria molecular do KrF_2.

Figura 22.7 Tetrafluoreto de xenônio.

Tabela 22.1 Propriedades dos compostos de xenônio.

Composto	Estado de oxidação do Xe	Ponto de fusão (°C)	$\Delta H°_f$ (kJ/mol)[a]
XeF_2	+2	129	−109(*g*)
XeF_4	+4	117	−218(*g*)
XeF_6	+6	49	−298(*g*)
$XeOF_4$	+6	−41 a −28	+146(*l*)
XeO_3	+6	—[b]	+402(*s*)
XeO_2F_2	+6	31	+145(*s*)
XeO_4	+8	—[c]	—

[a] A 25 °C, para o composto no estado indicado.
[b] Sólido, se decompõe a 40 °C.
[c] Sólido, se decompõe a −40 °C.

Os outros elementos dos gases nobres formam compostos com menor facilidade que o xenônio. Durante muitos anos, apenas um composto binário de criptônio, KrF_2, era conhecido com certeza, e ele se decompõe em seus elementos constituintes a −10 °C. Outros compostos de criptônio foram isolados a temperaturas muito baixas (40 K).

22.4 | GRUPO 7A: HALOGÊNIOS

Os elementos do grupo 7A, halogênios, têm configuração eletrônica da camada mais externa ns^2np^5, em que *n* varia de 2 até 6. Os halogênios têm afinidades eletrônicas muito negativas (Seção 7.5) e frequentemente atingem uma configuração de gás nobre ao ganhar um elétron, o que resulta em um estado de oxidação −1. O flúor, como o elemento mais eletronegativo, existe em compostos apenas no estado de oxidação −1. Os demais halogênios exibem estados de oxidação positivos até +7, em combinação com átomos mais eletronegativos como O. Nos estados de oxidação positivos, os halogênios tendem a ser bons agentes oxidantes, aceitando elétrons facilmente.

Cloro, bromo e iodo são encontrados como haletos na água do mar e em depósitos de sal. O flúor ocorre nos minerais fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluoroapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$].* No entanto, apenas a fluorita é uma importante fonte comercial de flúor.

Todos os isótopos do astato são radioativos. O isótopo de vida mais longa é o astato-210, com meia-vida de 8,1 h e decai principalmente por captura de elétron. Por ser tão instável ao decaimento nuclear, pouco se conhece sobre a química do astato.

* Os minerais são substâncias sólidas presentes na natureza. Geralmente, são conhecidos por seus nomes comuns em vez de seus nomes químicos. O que conhecemos como rochas é simplesmente um agregado de diferentes tipos de minerais.

PROPRIEDADES E PRODUÇÃO DOS HALOGÊNIOS

A maioria das propriedades dos halogênios varia de maneira regular à medida que passamos do flúor ao iodo (**Tabela 22.2**).

Sob condições normais, os halogênios existem como moléculas diatômicas, que são mantidas juntas nos estados sólido e líquido por forças de dispersão. (Seção 11.2) Em virtude de I_2 ser a maior e a mais polarizável das moléculas de halogênio, as forças intermoleculares entre as moléculas de I_2 são as mais fortes. Portanto, I_2 tem os pontos de fusão e ebulição mais altos. À temperatura ambiente e 1 atm de pressão, I_2 é um sólido de cor púrpura, Br_2 um líquido castanho-avermelhado, e Cl_2 e F_2, gases. (Figura 7.27) O cloro se liquefaz muito facilmente com compressão à temperatura ambiente e, em geral, é armazenado e manuseado na forma líquida em recipientes de aço.

A entalpia de ligação consideravelmente baixa do F_2 (155 kJ/mol) é, em parte, responsável pela extrema reatividade do flúor elementar. Por causa de sua alta reatividade, é muito difícil lidar com F_2. Determinados metais, como cobre e níquel, podem ser usados para conter F_2 porque suas superfícies formam um revestimento protetor de fluoreto metálico. O cloro e os halogênios mais pesados também são reativos, embora em menor extensão que o flúor.

Por causa de sua alta eletronegatividade, os halogênios tendem a ganhar elétrons de outras substâncias, atuando como agentes oxidantes. A habilidade oxidante dos halogênios, indicada por seus potenciais padrão de redução, diminui à medida que descemos no grupo. Como resultado, certo halogênio é capaz de oxidar ânions haletos inferiores a ele no grupo. Por exemplo, Cl_2 oxidará Br^- e I^-, mas não F^-, como visto na **Figura 22.8**.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em qual dos solventes Br_2 e I_2 devem ser mais solúveis, em CCl_4 ou em H_2O?

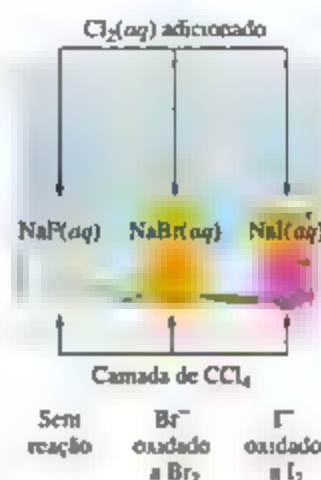



Figura 22.8 A reação de Cl_2 com soluções aquosas de NaF, NaBr e NaI na presença de tetracloreto de carbono. A camada superior de líquido em cada frasco é água, e a inferior é tetracloreto de carbono. O $Cl_2(aq)$, adicionado a cada frasco, é incolor. A coloração marrom na camada de tetracloreto de carbono indica a presença de Br_2, enquanto a camada púrpura indica a presença de I_2.

Observe na Tabela 22.2 que o potencial de redução de F_2 é excepcionalmente alto. Como resultado, o gás flúor oxida rapidamente a água:

$$F_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HF(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad E° = 1{,}80\text{ V} \qquad [22.18]$$

O flúor não pode ser preparado por oxidação eletrolítica de soluções aquosas de sais de fluoreto porque a água é oxidada mais rapidamente que F^-. (Seção 20.9) Na prática, o elemento é formado por oxidação eletrolítica de uma solução de KF em HF anidro.

Tabela 22.2 Algumas propriedades dos halogênios.

Propriedade	F	Cl	Br	I
Raio atômico (Å)	0,57	1,02	1,20	1,39
Raio iônico X^- (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1 681	1 251	1 140	1 008
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	−328	−349	−325	−295
Eletronegatividade	4,0	3,0	2,8	2,5
Entalpia da ligação simples X—X (kJ/mol)	155	242	193	151
Potencial de redução (V)				
$\tfrac{1}{2}X_2(aq) + e^- \longrightarrow X^-(aq)$	2,87	1,36	1,07	0,54

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.4

Determinação de reações químicas entre halogênios

Escreva a equação balanceada para a reação, se houver alguma, entre (a) $I^-(aq)$ e $Br_2(l)$; (b) $Cl^-(aq)$ e $I_2(s)$.

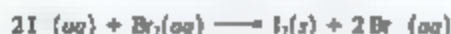
SOLUÇÃO

Analise Deve-se determinar se uma reação ocorre quando um haleto e um halogênio específicos são combinados.

Planeje Um dado halogênio é capaz de reduzir os ânions dos halogênios abaixo dele na tabela periódica. Assim, em cada par, o halogênio com o menor número atômico acabará como um íon haleto. Se o halogênio com o menor número atômico já for um haleto, não haverá reação. Portanto, o segredo para determinar se ocorrerá ou não reação está na localização dos elementos na tabela periódica.

Resolva

(a) Br_2 é capaz de oxidar, ou seja, remover elétrons de ânions dos halogênios abaixo dele na tabela periódica. Assim, ele oxidará I^-:

$$2\,I^-(aq) + Br_2(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2\,Br^-(aq)$$

(b) Cl^- é o ânion de um halogênio acima do iodo na tabela periódica. Portanto, I_2 não pode oxidar Cl^-; então não haverá reação.

Para praticar: exercício 1

Qual(is) dos elementos a seguir é(são) capaz(es) de oxidar Cl^-?
(a) F_2
(b) F^-
(c) Br_2 e I_2
(d) Br^- e I^-

Para praticar: exercício 2

Escreva a equação química balanceada para a reação que ocorre entre $Br^-(aq)$ e $Cl_2(aq)$.

O cloro é produzido principalmente pela eletrólise de cloreto de sódio fundido ou em solução aquosa. Dessa forma, bromo e iodo são obtidos comercialmente a partir de salmouras contendo íons haletos; a reação usada é a oxidação com Cl_2.

USOS DOS HALOGÊNIOS

O flúor é usado para preparar os fluorocarbonos — compostos muito estáveis de carbono e flúor usados como refrigerantes, lubrificantes e plásticos. O Teflon® (**Figura 22.9**) é um fluorocarbono polimérico notável por sua alta estabilidade térmica e ausência de reatividade química.

O cloro é claramente o halogênio de maior importância comercial. Cerca de 1×10^{10} kg (10 milhões de toneladas) de Cl_2 são produzidos nos Estados Unidos, por ano. Além disso, a produção de cloreto de hidrogênio aproxima-se de $4{,}4 \times 10^9$ kg (4,4 milhões de toneladas) anualmente. Mais ou menos metade desse cloro acaba sendo utilizada na fabricação de compostos organoclorados, como o cloreto de vinila (C_2H_3Cl), usado na fabricação do plástico de cloreto de polivinila (PVC). (Seção 12.8) Grande parte do restante serve como agente alvejante na indústria de papel e tecidos.

Quando dissolvido em base diluída fria, o Cl_2 é convertido em Cl^- e hipoclorito, ClO^-:

$$Cl_2(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + ClO^-(aq) + H_2O(l) \qquad [22.19]$$

O hipoclorito de sódio (NaClO) é o ingrediente ativo em muitos alvejantes líquidos. O cloro também é usado no tratamento de água para oxidar e eliminar bactérias. (Seção 18.4)

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a unidade de repetição neste polímero?

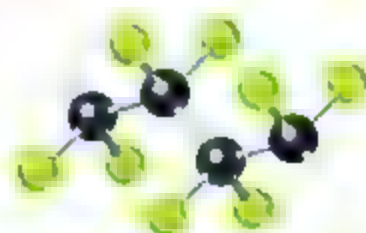



Figura 22.9 Estrutura do Teflon®, um polímero de fluorocarbono.

Reflita

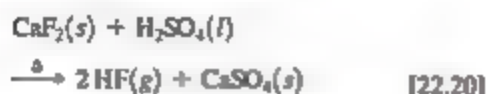
Qual é o estado de oxidação de Cl em cada espécie de Cl na Equação 22.19?

Um uso mais comum do iodo é na forma de KI, no sal de cozinha. O sal iodado fornece a pequena quantidade de iodo necessária na alimentação e é essencial à formação da tiroxina, hormônio secretado pela glândula tireoide. A falta de iodo na dieta alimentar resulta no crescimento dessa glândula, uma condição chamada *bócio*.

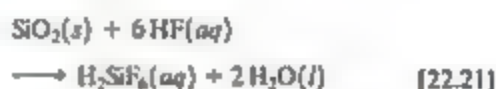
HALETOS DE HIDROGÊNIO

Todos os haletos formam moléculas diatômicas estáveis com o hidrogênio. As soluções aquosas de HCl, HBr

e HI são ácidos fortes. Os haletos de hidrogênio podem ser formados por meio da reação direta dos elementos. Entretanto, a maneira mais importante de prepará-los é pela reação de um sal desse haleto com um ácido forte não volátil, como na seguinte reação

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,HF(g) + CaSO_4(s) \quad [22.20]$$

No entanto, nem HBr nem HI podem ser preparados dessa maneira, porque H_2SO_4 oxida Br^- e I^- (**Figura 22.10**). Essa diferença na reatividade reflete a maior facilidade de oxidação de Br^- e I^- em relação a F^- e Cl^-. Essas oxidações indesejáveis são evitadas ao utilizar um ácido não volátil, como H_3PO_4, que é um agente oxidante mais fraco que H_2SO_4.

Os haletos de hidrogênio formam soluções ácidas quando são dissolvidos em água. Essas soluções exibem propriedades características de ácidos, como a reação com metais ativos para produzir gás hidrogênio. (Seção 4.4) O ácido fluorídrico também reage rapidamente com a **sílica** (SiO_2) e outros vários silicatos para formar ácido hexafluorossilícico (H_2SiF_6):

$$SiO_2(s) + 6\,HF(aq) \longrightarrow H_2SiF_6(aq) + 2\,H_2O(l) \quad [22.21]$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

As seguintes reações são de ácido–base ou de oxidação–redução?

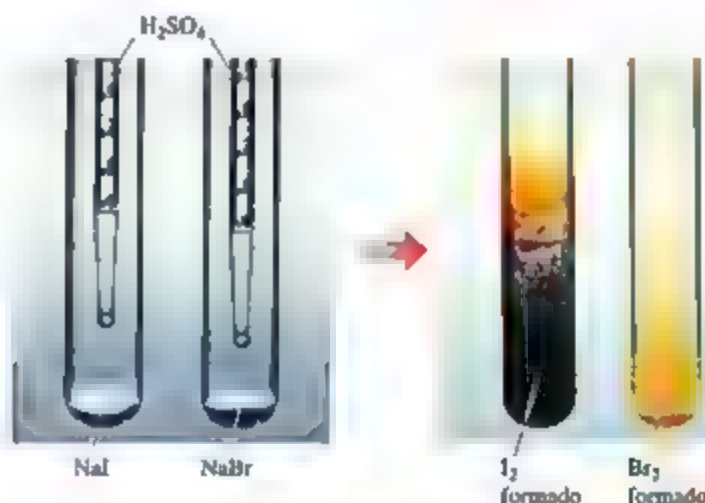



Figura 22.10 Reação de H_2SO_4 com NaI e NaBr.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.5

Escrevendo uma equação química balanceada

Escreva uma equação balanceada para a formação do gás brometo de hidrogênio a partir da reação do brometo de sódio sólido com ácido fosfórico.

SOLUÇÃO

Analise Deve-se escrever uma equação balanceada para a reação entre NaBr e H_3PO_4 para formar HBr e outro produto.

Planeje Assim, conforme a Equação 22.20, ocorre uma reação de metátese. (Seção 4.2) Vamos supor que apenas um dos hidrogênios de H_3PO_4 sofra reação (o número real depende das condições da reação). $H_2PO_4^-$ e Na^+ vão formar NaH_2PO_4 como um produto.

Resolva A equação balanceada é:

$$NaBr(s) + H_3PO_4(l) \longrightarrow NaH_2PO_4(s) + HBr(g)$$

Para praticar: exercício 1

Quais dos seguintes elementos são oxidados por H_2SO_4? (a) Cl^-, (b) Cl^- e Br^-, (c) Br^- e I^-, (d) Cl_2, (e) Br_2 e I_2.

Para praticar: exercício 2

Escreva a equação balanceada para a preparação de HI a partir de NaI e H_3PO_4.

COMPOSTOS INTER-HALOGENADOS

Assim como existem halogênios na forma de moléculas diatômicas, também existem moléculas diatômicas formadas por dois átomos de halogênio diferentes. Esses compostos são os exemplos mais simples de **inter-halogênios**, ou seja, compostos como ClF e IF_5, formados entre dois elementos do grupo dos halogênios.

A grande maioria dos inter-halogênios mais altos tem como átomos centrais Cl, Br ou I, circundados por átomos de flúor. O maior tamanho do átomo de I permite a formação de IF_3, IF_5 e IF_7, em que o estado de oxidação do I é +3, +5 e +7, respectivamente. Com os átomos de bromo e cloro, que são menores, apenas compostos com três ou cinco átomos de flúor podem ser formados. Os únicos compostos inter-halogênios mais altos, que não têm átomos de F mais externos, são ICl_3 e ICl_5; o maior tamanho do átomo de I pode acomodar cinco átomos de Cl, enquanto Br não é grande o suficiente nem mesmo para permitir que $BrCl_3$ seja formado. Todos os compostos inter-halogênios são agentes oxidantes fortes.

OXIÁCIDOS E OXIÂNIONS

A **Tabela 22.3** resume as fórmulas e os nomes dos oxiácidos dos halogênios conhecidos.* (Seção 2.8) As forças ácidas dos oxiácidos acompanham o aumento do estado de oxidação do átomo de halogênio central. (Seção 16.10) Todos os oxiácidos são agentes oxidantes fortes. Os oxiânions, formados pela remoção de H^+ dos oxiácidos, costumam ser mais estáveis do que os oxiácidos. Os sais de hipoclorito são usados como alvejantes e desinfetantes por causa da poderosa capacidade oxidante do íon ClO^-. Os sais de clorato são similarmente muito reativos. Por exemplo, o clorato de potássio é utilizado para fabricar fósforos e fogos de artifício.

Reflita

Qual você espera que seja o agente oxidante mais forte, $NaBrO_3$ ou $NaClO_3$?

O ácido perclórico e os seus sais são os mais estáveis dos oxiácidos e oxiânions. As soluções diluídas de ácido perclórico são bastante seguras, e muitos sais de perclorato são estáveis, exceto quando aquecidos com materiais orgânicos. Neste caso, os percloratos podem se tornar oxidantes vigorosos e até violentos. Por isso, ao manipular essas substâncias, deve-se ter cuidado considerável, sendo crucial evitar o contato entre percloratos e material facilmente oxidado. O uso do perclorato de amônio (NH_4ClO_4) como um oxidante nos propulsores sólidos de foguetes para ônibus espacial demonstra o poder oxidante dos percloratos. O propelente sólido contém uma mistura de NH_4ClO_4 e alumínio em pó, o agente redutor. Cada lançamento do ônibus espacial requer aproximadamente 6×10^5 kg (700 toneladas) de NH_4ClO_4 (**Figura 22.11**).

$$10\,Al(s) + 6\,NH_4ClO_4(s) \longrightarrow 4\,Al_2O_3(s) + 2\,AlCl_3(s) + 12\,H_2O(g) + 3\,N_2(g)$$

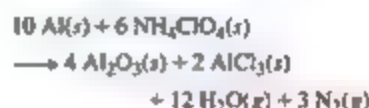



Figura 22.11 Lançamento do ônibus espacial Columbia do Kennedy Space Center.

Tabela 22.3 Oxiácidos estáveis dos halogênios.

Estado de oxidação do halogênio	Fórmula do ácido: Cl	Br	I	Nome do ácido
+1	HClO	HBrO	HIO	Ácido hipoaloso
+3	$HClO_2$	—	—	Ácido haloso
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3	Ácido hálico
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4	Ácido perálico

* O flúor forma um oxiácido, HOF. Visto que a eletronegatividade do flúor é maior que a do oxigênio, devemos considerar o flúor como pertencente ao estado de oxidação −1 e o oxigênio, ao estado de oxidação 0 nesse composto.

22.5 | OXIGÊNIO

Em meados do século XVII, cientistas identificaram que o ar continha um componente associado à queima e à respiração. Entretanto, o componente foi isolado somente em 1774, quando Joseph Priestley descobriu o oxigênio. Mais tarde, Lavoisier nomeou esse elemento como *oxigênio*, que significa "formador de ácido".

O oxigênio é encontrado na combinação com outros elementos em uma grande variedade de compostos — água (H_2O), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e os óxidos de ferro (Fe_2O_3, Fe_3O_4) são exemplos claros. Na realidade, o oxigênio é o elemento mais abundante em massa tanto na crosta terrestre quanto no corpo humano (Seção 1.2), sendo o agente oxidante para o metabolismo dos alimentos e crucial à vida humana.

PROPRIEDADES DO OXIGÊNIO

O oxigênio tem dois alótropos, O_2 e O_3. Quando falamos de oxigênio molecular, ou apenas oxigênio, geralmente se subentende que estamos falando do *dioxigênio* (O_2), a forma normal do elemento; já O_3 é chamado de ozônio.

À uma temperatura ambiente, o dioxigênio é um gás incolor e inodoro, que se condensa em um líquido a −183 °C e se congela a −218 °C. É apenas ligeiramente solúvel em água (0,04 g/L ou 0,001 *M* a 25 °C), mas sua presença na água é essencial à vida marinha.

A configuração eletrônica do átomo de oxigênio é $[He]2s^22p^4$. Portanto, o oxigênio pode completar seu octeto de elétrons ao receber dois elétrons formando o íon óxido (O^{2-}), ou compartilhando dois elétrons. Em seus compostos covalentes, tende a formar duas ligações simples, como em H_2O, ou uma ligação dupla, como no formaldeído ($H_2C{=}O$). A molécula de O_2 contém uma ligação dupla. A ligação em O_2 é muito forte (entalpia de ligação de 495 kJ/mol). O oxigênio também forma ligações fortes com uma série de outros elementos, por isso, muitos compostos que contêm oxigênio são termodinamicamente mais estáveis do que O_2. Entretanto, na ausência de catalisadores, muitas reações desse elemento têm altas energias de ativação e, assim, precisam de altas temperaturas para prosseguir com velocidade apropriada. Uma vez que uma reação suficientemente exotérmica se inicia, ela pode acelerar rapidamente, produzindo uma reação violenta e explosiva.

PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO

Praticamente todo o oxigênio comercial é obtido do ar. O seu ponto de ebulição normal é −183 °C, enquanto o de N_2, outro componente principal do ar, é −196 °C. Portanto, quando o ar é liquefeito e é aquecido, N_2 entra em ebulição, deixando O_2 líquido contaminado sobretudo por pequenas quantidades de N_2 e Ar.

Em laboratório, pode-se obter O_2 pelo aquecimento de peróxido de hidrogênio em solução aquosa ou clorato de potássio sólido ($KClO_3$):

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g) \qquad [22.22]$$

O dióxido de manganês (MnO_2) catalisa ambas as reações.

Grande parte do O_2 na atmosfera é reabastecido por meio do processo de fotossíntese, pelo qual os vegetais verdes usam a energia da luz solar para gerar O_2 (com glicose, $C_6H_{12}O_6$) a partir do CO_2 atmosférico.

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g)$$

USOS DO OXIGÊNIO

No uso industrial, o oxigênio fica atrás apenas do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e do nitrogênio (N_2). Aproximadamente 3×10^{10} kg (30 milhões de toneladas) de O_2 são usados por ano nos Estados Unidos. Pode ser transportado e armazenado como líquido ou em recipientes de aço, na forma de gás comprimido. Porém, cerca de 70% da produção de O_2 são gerados onde ele é necessário.

O oxigênio é claramente o agente oxidante mais utilizado. Mais da metade do O_2 produzido é usada na indústria de aço, sobretudo para remover as impurezas do aço, mas O_2 também é utilizado para alvejar polpa e papel. (A oxidação de compostos coloridos normalmente leva a produtos incolores.) O oxigênio também é usado com acetileno (C_2H_2) na solda de oxiacetileno (**Figura 22.12**). A reação entre C_2H_2 e O_2 é altamente exotérmica, produzindo temperaturas acima de 3.000 °C.

OZÔNIO

O ozônio é um gás venenoso azul-claro, com odor pronunciado e desagradável, de modo que a maioria das pessoas pode detectar uma quantidade tão ínfima quanto 0,01 ppm no ar. A exposição a quantidades na faixa de 0,1 a 1 ppm de O_3 produz dores de cabeça, queimação nos olhos e irritação nas vias respiratórias.

Figura 22.12 Solda com um maçarico de oxiacetileno.

A molécula de O_3 possui elétrons π que ficam deslocalizados pelos três átomos de oxigênio. (Seção 8.6) A molécula é dissociada facilmente, formando átomos de oxigênio reativos:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g) \quad \Delta H° = 105 \text{ kJ} \qquad [22.23]$$

O ozônio é um agente oxidante mais forte do que o dioxigênio, formando óxidos com muitos elementos nas condições para as quais O_2 não reage. Na realidade, oxida todos os metais comuns, exceto ouro e platina.

O ozônio pode ser preparado ao passar eletricidade pelo O_2 seco em um mecanismo de fluxo. A descarga elétrica provoca a quebra da ligação no O_2, resultando em reações como as descritas na Seção 18.1. Em temporais, o ozônio é gerado (e o seu odor pode ser sentido por quem estiver muito perto) pela queda de raios:

$$3\,O_2(g) \xrightarrow{\text{eletricidade}} 2\,O_3(g) \quad \Delta H° = 285 \text{ kJ} \qquad [22.24]$$

Às vezes, o ozônio é usado no tratamento doméstico da água. Assim como o Cl_2, ele mata bactérias e oxida compostos orgânicos. Entretanto, o maior uso do ozônio é na fabricação de medicamentos, lubrificantes sintéticos e outros compostos orgânicos comercialmente úteis, em que O_3 é usado para romper ligações duplas carbono–carbono.

O ozônio é um componente importante da atmosfera superior e bloqueia a radiação ultravioleta, protegendo-nos dos efeitos desses raios de alta energia. Por essa razão, o ozônio protege a Terra dos efeitos desses raios de alta energia, fazendo com que a destruição do ozônio estratosférico seja a principal preocupação científica. (Seção 18.2) Na atmosfera mais baixa, o ozônio é considerado um poluente do ar e o principal constituinte do *smog*. (Seção 18.2) Em razão de seu poder oxidante, é prejudicial aos sistemas vivos e aos materiais estruturais, em especial à borracha.

ÓXIDOS

A eletronegatividade do oxigênio só é menor que a do flúor. Como resultado, o oxigênio exibe estados de oxidação negativos em todos os compostos, exceto naqueles com flúor, OF_2 e O_2F_2. O estado de oxidação −2 é claramente o mais comum, de modo que os compostos nesse estado de oxidação são chamados de *óxidos*.

Os não metais formam óxidos covalentes, a maioria dos quais são moléculas simples com baixos pontos de fusão e ebulição. Entretanto, tanto SiO_2 quanto B_2O_3 têm estruturas estendidas. A maioria dos óxidos não metálicos são combinados com água para fornecer oxiácidos. O dióxido de enxofre (SO_2), por exemplo, é dissolvido em H_2O para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3):

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq) \qquad [22.25]$$

Essa reação e a de SO_3 com H_2O, com o objetivo de formar H_2SO_4, são responsáveis em grande parte pela chuva ácida. (Seção 18.2) A reação análoga de CO_2 com água para formar ácido carbônico (H_2CO_3) provoca a acidez da água gaseificada.

Os óxidos que formam ácidos quando reagem com água são chamados de **anidridos ácidos** (que significa "sem água") ou **óxidos ácidos**. Poucos óxidos de não metais, principalmente aqueles com não metais em baixo estado de oxidação — a exemplo de N_2O, NO e CO —, não reagem com água e não são anidridos ácidos.

Reflita

Qual ácido é produzido pela reação de I_2O_5 com água?

A maioria dos óxidos metálicos são compostos iônicos. Esses óxidos iônicos dissolvidos em água formam hidróxidos e, por isso, são chamados **anidridos básicos** ou **óxidos básicos**. O óxido de bário, por exemplo, reage com água para formar hidróxido de bário (**Figura 22.13**). Esses tipos de reações se devem à alta basicidade do íon O^{2-} e à sua hidrólise quase completa em água:

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Esta é uma reação redox?

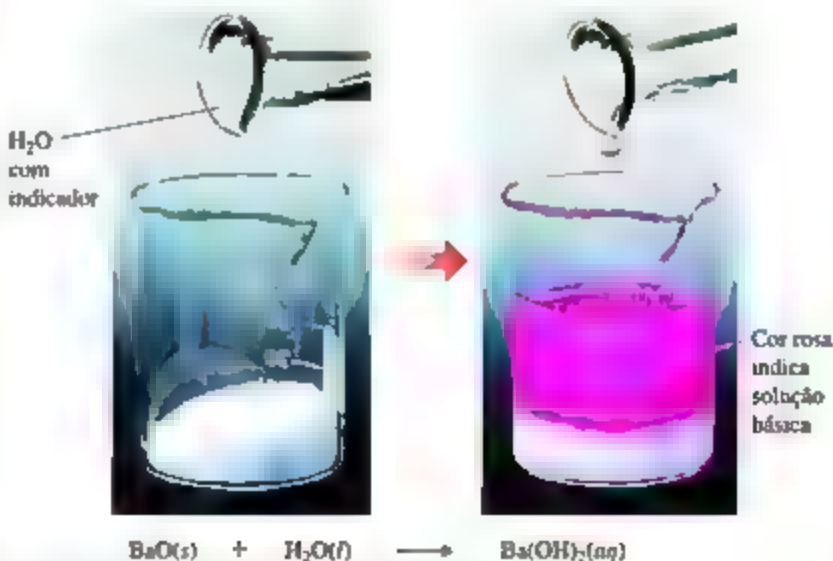
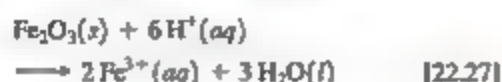



Figura 22.13 Reação de um óxido básico com água.

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq) \qquad [22.26]$$

Até mesmo os óxidos iônicos insolúveis em água tendem a dissolver-se em ácidos fortes. O óxido de ferro(III), por exemplo, dissolve-se nos seguintes ácidos:

$$Fe_2O_3(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l) \qquad [22.27]$$

Essa reação é usada para remover a ferrugem ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) do ferro ou do aço antes que um revestimento de proteção de zinco ou estanho seja aplicado.

Os óxidos que podem exibir característica tanto ácida quanto básica são conhecidos como *anfóteros*. (Seção 17.5) Se um metal forma mais de um óxido, o caráter básico do óxido diminui à medida que o estado de oxidação do metal aumenta (**Tabela 22.4**).

Tabela 22.4 Caráter ácido–base de óxidos de cromo.

Óxido	Estado de oxidação de Cr	Natureza do óxido
CrO	+2	Básico
Cr_2O_3	+3	Anfótero
CrO_3	+6	Ácido

PERÓXIDOS E SUPERÓXIDOS

Os compostos que contêm ligações O—O e oxigênio no estado de oxidação −1 são chamados *peróxidos*. O oxigênio tem estado de oxidação de −½ em O_2^-, chamado íon *superóxido*. Os metais mais ativos (facilmente oxidáveis: K, Rb e Cs) reagem com O_2 para formar os superóxidos (KO_2, RbO_2 e CsO_2). Seus vizinhos ativos na tabela periódica (Na, Ca, Sr e Ba) reagem com O_2, produzindo peróxidos (Na_2O_2, CaO_2, SrO_2 e BaO_2). Metais e não metais menos ativos produzem óxidos normais. (Seção 7.6)

O O_2 é produzido quando os superóxidos se dissolvem em água.

$$4\,KO_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,K^+(aq) + 4\,OH^-(aq) + 3\,O_2(g) \qquad [22.28]$$

Por causa dessa reação, o superóxido de potássio é usado como fonte de oxigênio nas máscaras utilizadas por bombeiros (**Figura 22.14**). Para garantir a respiração adequada em ambientes tóxicos, o oxigênio deve ser gerado na máscara, e o dióxido de carbono exalado deve ser eliminado. A umidade da respiração provoca a decomposição de KO_2 em O_2 e KOH, e este remove CO_2 do ar exalado:

$$2\,OH^-(aq) + CO_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \qquad [22.29]$$

$$4\,KO_2(s) + 2\,H_2O(l\text{, da respiração}) \longrightarrow 4\,K^+(aq) + 4\,OH^-(aq) + 3\,O_2(g)$$

$$2\,OH^-(aq) + CO_2(g\text{, da respiração}) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq)$$

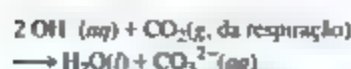
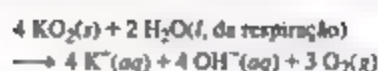
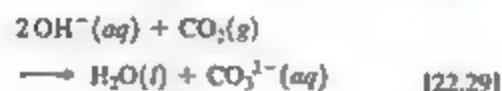



Figura 22.14 Aparelho respiratório autossuficiente.

O peróxido de hidrogênio (**Figura 22.15**) é o peróxido mais conhecido e comercialmente importante. Em sua forma pura, é um líquido xaroposo transparente, que se funde a −0,4 °C. O peróxido de hidrogênio concentrado é uma substância perigosamente reativa porque sua decomposição, para formar água e gás oxigênio, é muito exotérmica.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

H_2O_2 tem momento de dipolo?

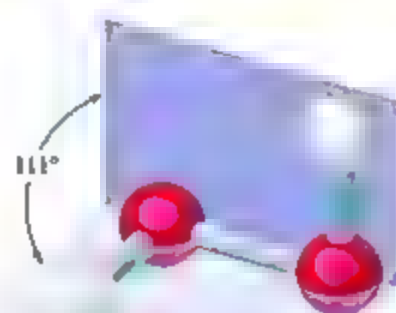
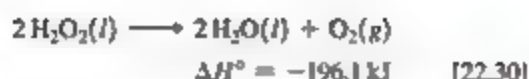



Figura 22.15 Estrutura molecular do peróxido de hidrogênio. A interação repulsiva das ligações O—H com os pares de elétrons isolados em cada átomo de O restringe a livre rotação em torno da ligação simples O—O.

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -196{,}1\ kJ \qquad [22.30]$$

Esse é outro exemplo de uma reação de **desproporcionamento**, em que um elemento é simultaneamente oxidado e reduzido. O número de oxidação do oxigênio varia de −1 a −2 e zero.

O peróxido de hidrogênio é vendido como reagente químico em soluções aquosas com até, aproximadamente, 30% em massa. Uma solução contendo cerca de 3% de H_2O_2 em massa é vendida em drogarias e usada como antisséptico leve; algumas soluções mais concentradas servem para alvejar tecidos.

O íon peróxido é um subproduto do metabolismo, que resulta da redução de O_2.

O corpo se livra desse íon reativo com enzimas como a peroxidase e a catalase.

22.6 | OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 6A: S, Se, Te E Po

Os outros elementos do grupo 6A são enxofre, selênio, telúrio e polônio. Nesta seção, vamos investigar as propriedades do grupo como um todo e examinar a química do enxofre, do selênio e do telúrio. Não trataremos do polônio, pois não apresenta isótopos estáveis e é encontrado apenas em pequenas quantidades nos minerais que contêm rádio.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELEMENTOS DO GRUPO 6A

Os elementos do grupo 6A possuem a configuração eletrônica externa geral ns^2np^4, em que o valor de n varia de 2 a 6. Portanto, esses elementos podem atingir uma configuração eletrônica de gás nobre pela adição de dois elétrons, resultando em um estado de oxidação −2. Exceto no caso do oxigênio, os elementos do grupo 6A costumam ser encontrados em estados de oxidação positivos até +6, e podem expandir suas camadas de valência. Assim, existem compostos como SF_6, SeF_6 e TeF_6, nos quais o átomo central está no estado de oxidação +6.

A **Tabela 22.5** resume algumas propriedades dos átomos dos elementos do grupo 6A.

OCORRÊNCIA E PRODUÇÃO DE S, Se E Te

Enxofre, selênio e telúrio podem ser extraídos da terra. Grandes depósitos no subsolo são a principal fonte de enxofre elementar (**Figura 22.18**). O enxofre também está presente em grandes quantidades na forma de minerais de sulfeto (S^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}). Sua presença como componente minoritário do carvão e do petróleo representa um problema sério. A combustão desses combustíveis "sujos" leva a uma grave poluição por óxido de enxofre. ∞ (Seção 18.2) Por isso, muito esforço vem sendo dedicado à remoção desse enxofre, fato que causa um aumento na disponibilidade de enxofre.

Figura 22.18 Quantidades enormes de enxofre são extraídas todo ano da terra.

Tabela 22.5 Algumas propriedades dos elementos do grupo 6A.

Propriedade	O	S	Se	Te
Raio atômico (Å)	0,66	1,05	1,21	1,38
Raio iônico X^{2-} (Å)	1,40	1,84	1,98	2,21
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1.314	1.000	941	869
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	−141	200	195	190
Eletronegatividade	3,5	2,5	2,4	2,1
Entalpia da ligação simples X—X (kJ/mol)	146[a]	266	172	126
Potencial de redução para H_2X em solução ácida (V)	1,23	0,14	−0,40	−0,72

[a] Baseado na energia de ligação O—O no H_2O_2.

O selênio e o telúrio estão presentes em minerais raros, como Cu_2Se, PbSe, Cu_2Te e PbTe, e como constituintes minoritários em minérios de sulfeto de cobre, ferro, níquel e chumbo.

PROPRIEDADES E USOS DO ENXOFRE, DO SELÊNIO E DO TELÚRIO

O enxofre elementar é amarelo, sem sabor e quase inodoro. Insolúvel em água, existe em várias formas alotrópicas. A forma termodinamicamente estável a uma temperatura ambiente é o enxofre rômbico, que consiste em anéis de S_8 dobrados, de modo que cada átomo de enxofre forma duas ligações (Figura 7.26). O enxofre rômbico funde-se a 113 °C.

A maior parte dos cerca de 1×10^{10} kg (10 milhões de toneladas) produzidos nos Estados Unidos anualmente é usada na fabricação de ácido sulfúrico. O enxofre também serve para vulcanizar borracha, um processo que a endurece, introduzindo ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. (Seção 12.8)

Selênio e telúrio não formam anéis de oito membros em suas formas elementares. (Seção 7.8) Os alótropos mais estáveis desses elementos são substâncias cristalinas, com cadeias helicoidais de átomos (**Figura 22.17**). Em todos os alótropos, cada átomo forma duas ligações com seus vizinhos. Cada átomo da cadeia está próximo aos átomos em cadeias adjacentes, sugerindo a ocorrência de algum compartilhamento de pares de elétrons entre esses átomos.

A condutividade elétrica do selênio elementar é baixa no escuro, mas aumenta muito com a exposição à luz. Essa propriedade é utilizada em células fotoelétricas e medidores de luminosidade. As fotocopiadoras também dependem da fotocondutividade do selênio. Elas contêm um cinto ou tambor revestido com um filme de selênio, e esse tambor é carregado eletrostaticamente e exposto à luz refletida a partir da imagem fotocopiada. A carga elétrica flui das regiões em que o filme de selênio se tornou condutor pela exposição à luz. Um pó preto (o *toner*) cola apenas nas áreas que permanecem carregadas. A fotocópia é feita quando o toner é transferido para uma folha de papel.

SULFETOS

Quando um elemento é menos eletronegativo que o enxofre, são formados os *sulfetos*, que contêm S^{2-}. Muitos elementos metálicos são encontrados na forma de sulfetos minerais, como PbS (galena) e HgS (cinabre). Uma série de minérios relacionados, contendo íon dissulfeto, S_2^{2-} (semelhante ao íon peróxido), é conhecida como *pirita*. A pirita de ferro, FeS_2, ocorre como cristais cúbicos amarelo-dourado (**Figura 22.18**). Por ser confundido ocasionalmente com ouro pelos mineiros, é chamado de "ouro dos tolos".

Um dos sulfetos mais importantes é o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Geralmente, essa substância não é produzida pela ação de ácido diluído no sulfeto de ferro(II):

$$FeS(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2S(aq) + Fe^{2+}(aq) \quad [22.31]$$

Uma das propriedades do sulfeto de hidrogênio mais facilmente reconhecida é o odor, encontrado com mais frequência no cheiro repulsivo de ovos podres. O sulfeto de hidrogênio é tóxico, mas nosso olfato pode detectar H_2S em concentrações extremamente baixas e atóxicas. Uma molécula orgânica contendo enxofre, como o dimetil-sulfeto $(CH_3)_2S$, similarmente odorífera e passível de detecção de uma parte por trilhão, é adicionada ao gás natural como fator de segurança para conferir-lhe um odor detectável.

ÓXIDOS, OXIÁCIDOS E OXIÂNIONS DE ENXOFRE

O dióxido de enxofre, formado ao queimar enxofre no ar, tem odor sufocante e é venenoso. O gás é particularmente tóxico aos organismos inferiores, como fungos, sendo usado para esterilizar frutas secas e vinho. A 1 atm de pressão e temperatura ambiente, SO_2 dissolve-se em água para produzir uma solução 1,6 *M*. A solução de SO_2 é ácida e a descrevemos como ácido sulfuroso (H_2SO_3).

Figura 22.17 Parcela das cadeias helicoidais que formam a estrutura cristalina do selênio.

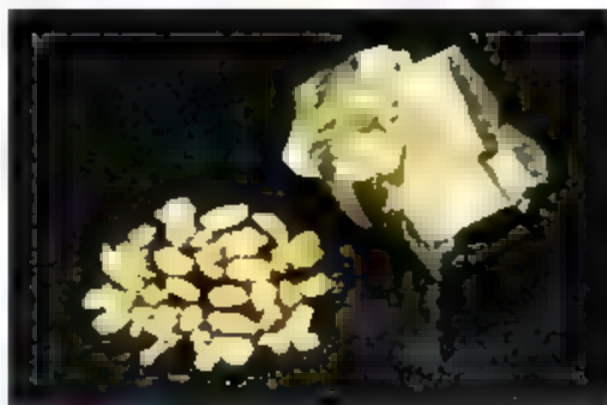



Figura 22.18 Pirita de ferro (FeS_2, à direita) com ouro, para comparação.

Os sais de SO_3^{2-} (sulfitos) e HSO_3^- (hidrogenossulfitos ou bissulfitos) são bastante conhecidos. Pequenas quantidades de Na_2SO_3 ou $NaHSO_3$ são usadas como aditivos de alimentos para prevenir a contaminação por bactérias. No entanto, sabe-se que intensificam os sintomas de asma em cerca de 5% dos portadores dessa doença. Por isso, todos os produtos alimentares que contêm sulfitos devem trazer a indicação da sua presença no rótulo (**Figura 22.19**).

Apesar de a combustão do enxofre no ar produzir, sobretudo, SO_2, pequenas quantidades de SO_3 também são formadas. A reação produz principalmente SO_2 porque a barreira de energia de ativação para a oxidação adicional a SO_3 é muito alta, a menos que a reação seja catalisada. É interessante que o subproduto de SO_3 seja usado industrialmente para fabricar H_2SO_4, que representa o produto final da reação entre SO_3 e água. Na fabricação do ácido sulfúrico, SO_2 é obtido primeiro pela queima do enxofre e, depois, oxidado a SO_3 por meio de um catalisador como V_2O_5 ou platina. SO_3 é dissolvido em H_2SO_4 porque não se dissolve rapidamente em água, e então o $H_2S_2O_7$ formado nessa reação, chamado ácido pirossulfúrico, é adicionado à água para formar H_2SO_4.

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \qquad [22.32]$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l) \qquad [22.33]$$

Reflita

Qual é a reação simplificada das equações 22.32 e 22.33?

O ácido sulfúrico comercial é 98% H_2SO_4. Trata-se de um líquido oleoso, denso e incolor, que entra em ebulição a 340 °C. É um ácido forte, um agente desidratante adequado (**Figura 22.20**) e um bom agente oxidante moderado.

Ano após ano, a produção de ácido sulfúrico é a maior dentre todos os produtos químicos produzidos nos Estados Unidos, atingindo cerca de 4×10^{10} kg (40 milhões de toneladas) anuais. O ácido sulfúrico é empregado sob alguma forma em quase todos os processos de fabricação.

Figura 22.19 Rótulo de produto alimentar indicando a presença de sulfitos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Na seguinte reação, o que aconteceu com os átomos de H e S na sacarose?

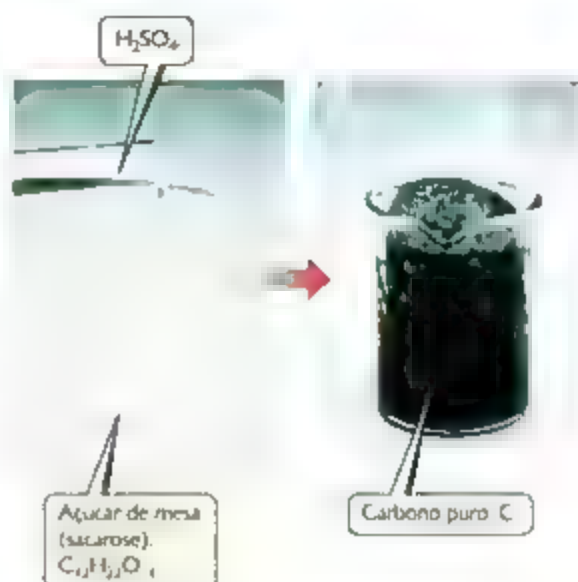



Figura 22.20 Ácido sulfúrico desidrata o açúcar de mesa para produzir carbono elementar.

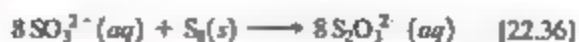
O H_2SO_4 é classificado como ácido forte, mas apenas o primeiro hidrogênio é completamente ionizado em solução aquosa:

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \qquad [22.34]$$

$$HSO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_a = 1{,}1 \times 10^{-2} \qquad [22.35]$$

Consequentemente, o ácido sulfúrico forma tanto os sulfatos (sais SO_4^{2-}) quanto os bissulfatos (ou hidrogenossulfatos, sais HSO_4^-). Os sais de bissulfato são componentes comuns dos "ácidos secos", usados para ajustar o pH de piscinas e banheiras de hidromassagem, também são componentes de diversos materiais de limpeza para vaso sanitário.

O termo *tio* indica a substituição de um oxigênio por enxofre, e o íon tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) é formado pela ebulição de uma solução alcalina de SO_3^{2-} com enxofre elementar:

$$8\,SO_3^{2-}(aq) + S_8(s) \longrightarrow 8\,S_2O_3^{2-}(aq) \qquad [22.36]$$

As estruturas dos íons sulfato e tiossulfato são comparadas na **Figura 22.21**.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais são os estados de oxidação dos átomos de enxofre no íon $S_2O_3^{2-}$?

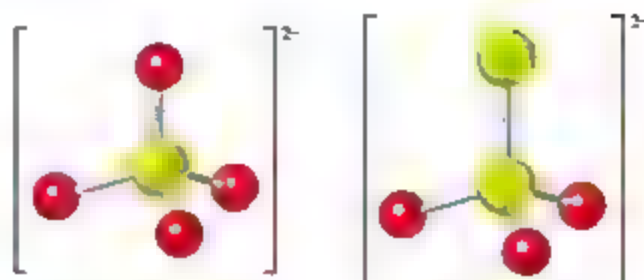



Figura 22.21 Estruturas dos íons de sulfato (esquerda) e tiossulfato (direita).

22.7 | NITROGÊNIO

O nitrogênio constitui 78% do volume da atmosfera terrestre, na qual está presente como moléculas de N_2. Apesar de ser um elemento essencial para os seres vivos, compostos de nitrogênio não são abundantes na crosta terrestre. Os maiores depósitos naturais de compostos de nitrogênio são os de KNO_3 (salitre) na Índia e de $NaNO_3$ (salitre do Chile) no Chile e outras regiões desérticas da América do Sul.

PROPRIEDADES DO NITROGÊNIO

O nitrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido, composto por moléculas de N_2. Seu ponto de fusão é de −210 °C e o seu ponto de ebulição normal é de −196 °C.

A molécula de N_2 é muito pouco reativa por causa da forte ligação tripla entre os átomos de nitrogênio [a entalpia da ligação N≡N é 941 kJ/mol, quase duas vezes a da ligação no O_2 (Tabela 8.4)]. Quando as substâncias se queimam no ar, elas costumam reagir com O_2, mas não com N_2.

A configuração eletrônica do átomo de nitrogênio é $[He]2s^22p^3$. O elemento exibe todos os estados de oxidação formais de +5 a −3 (**Tabela 22.6**). Esses estados são os mais comumente encontrados e, de modo geral, os mais estáveis. Por ser mais eletronegativo do que todos os demais elementos, exceto flúor, oxigênio e cloro, o nitrogênio exibe estados de oxidação positivos apenas quando combinado com esses três elementos.

Tabela 22.6 Estados de oxidação do nitrogênio.

Estado de oxidação	Exemplos
+5	N_2O_5, HNO_3, NO_3^-
+4	NO_2, N_2O_4
+3	HNO_2, NO_2^-, NF_3
+2	NO
+1	N_2O, $H_2N_2O_2$, $N_2O_2^{2-}$, HNF_2
0	N_2
−1	NH_2OH, NH_2F
−2	N_2H_4
−3	NH_3, NH_4^+, NH_2^-

PRODUÇÃO E USOS DO NITROGÊNIO

O nitrogênio elementar é obtido em quantidades comerciais por meio de destilação fracionada de ar líquido. Cerca de 4×10^{10} kg (40 milhões de toneladas) de N_2 são produzidos anualmente nos Estados Unidos.

Em razão de sua baixa reatividade, grandes quantidades de N_2 são usadas como barreira gasosa inerte para eliminar o O_2 de atividades como processamento de alimentos e fabricação de produtos químicos e metais, além de dispositivos eletrônicos. O N_2 líquido é empregado como líquido refrigerante para congelar alimentos rapidamente.

O principal uso de N_2 é na fabricação de fertilizantes nitrogenados, que fornecem uma fonte de nitrogênio *fixado*. Já abordamos a fixação de nitrogênio no Quadro *A Química e a vida*, da Seção 14.7, e no Quadro *Química aplicada*, da Seção 15.2. O ponto de partida na fixação de nitrogênio é a fabricação de amônia via processo de Haber. (Seção 15.2) A amônia pode, então, ser convertida em uma variedade de espécies simples que contêm nitrogênio (**Figura 22.22**).

COMPOSTOS HIDROGENADOS DO NITROGÊNIO

A *amônia* é um dos mais importantes compostos de nitrogênio. É um gás tóxico incolor de odor característico e desagradável. Como já vimos, a molécula de NH_3 é básica ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$). (Seção 16.7)

Em laboratório, NH_3 pode ser preparada pela ação de NaOH sobre um sal de amônio. O íon NH_4^+, que é o ácido conjugado de NH_3, transfere um próton para OH^-. A NH_3 resultante é volátil e expelida da solução por aquecimento brando:

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em qual das seguintes espécies o número de oxidação do nitrogênio é 3?

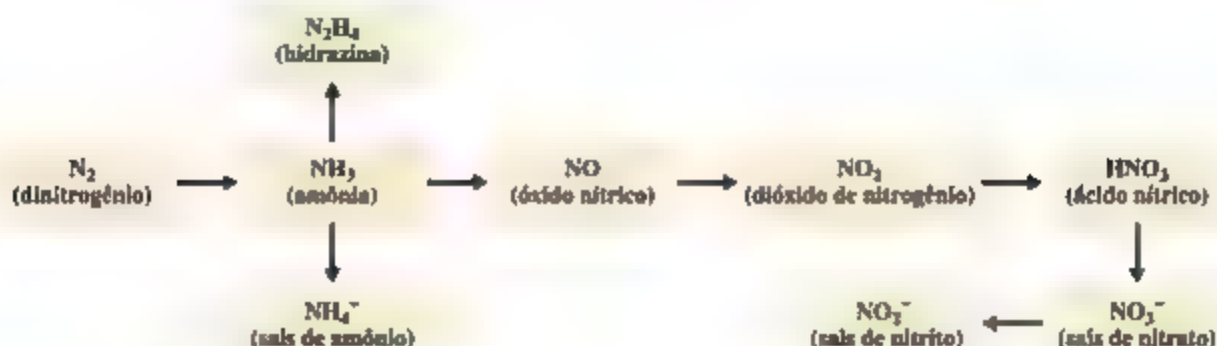
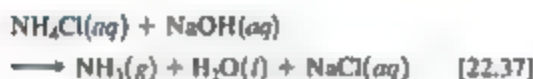



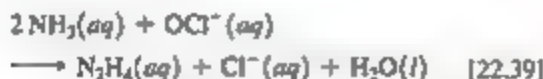
Figura 22.22 Sequência de conversão de N_2 em compostos nitrogenados comuns.

$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l) + NaCl(aq) \quad [22.37]$$

A produção comercial de NH_3 é realizada por meio do processo de Haber:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \quad [22.38]$$

Aproximadamente 1×10^{10} kg (10 milhões de toneladas) de amônia são produzidos anualmente nos Estados Unidos, a partir disso, cerca de 75% são usados para fabricar fertilizantes.

A *hidrazina* (N_2H_4) é outro importante hidreto de nitrogênio. A molécula de hidrazina contém uma ligação simples N—N (**Figura 22.23**). Bastante tóxica, pode ser preparada pela reação da amônia com o íon hipoclorito (OCl^-) em solução aquosa:

$$2\,NH_3(aq) + OCl^-(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l) \quad [22.39]$$

A reação envolve vários intermediários, inclusive a cloroamina (NH_2Cl), uma substância tóxica que borbulha da solução ao misturar a amônia doméstica com o alvejante de cloro (o qual contém OCl^-). Por essa razão, é comum a advertência de não fazer essa mistura.

A hidrazina pura é um agente redutor forte e versátil. O principal uso da hidrazina e compostos semelhantes, como a metil hidrazina (Figura 22.23), é como combustível de foguete.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O comprimento da ligação N—N nessas moléculas é mais curto ou mais longo do que o comprimento da ligação N—N no N_2?

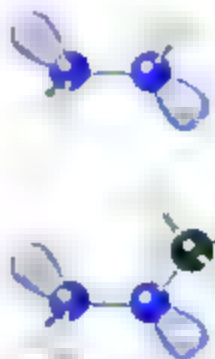



Figura 22.23 Hidrazina, N_2H_4 e dimetil-hidrazina, CH_3NHNH_2.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.6

Escrevendo uma equação balanceada

A hidroxilamina (NH_2OH) reduz o cobre(II) ao metal livre em meio ácido. Escreva uma equação balanceada para a reação, supondo que N_2 seja o produto da oxidação.

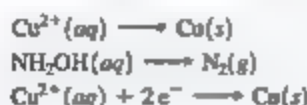
SOLUÇÃO

Analise Deve-se escrever uma equação balanceada de oxidação–redução em que NH_2OH seja convertido em N_2 enquanto Cu^{2+} é convertido em Cu.

Planeje Por se tratar de uma reação redox, a equação pode ser balanceada pelo método das semirreações, abordado na Seção

20.2. Dessa forma, começamos com duas semirreações, sendo que uma envolve NH_2OH e a outra envolve Cu^{2+} e Cu.

Resolva As semirreações não balanceadas e incompletas são:

$$Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s)$$
$$NH_2OH(aq) \longrightarrow N_2(g)$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

O balanceamento dessas equações, como descrito na Seção 20.2, fornece:

$$2\,NH_2OH(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(aq) + 2e^-$$

Por fim, a soma dessas semirreações fornece a equação balanceada:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,NH_2OH(aq) \longrightarrow Cu(s) + N_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(aq)$$

Para praticar: exercício 1

Em usinas de energia, a hidrazina é utilizada para prevenir a corrosão, pelo O_2 dissolvido na água, de partes metálicas dos aquecedores de vapor. A hidrazina reage com O_2 na água, produzindo N_2 e H_2O. Escreva uma equação balanceada para essa reação.

Para praticar: exercício 2

A metil-hidrazina, $N_2H_3CH_3(l)$, é utilizada junto com o oxidante tetróxido de dinitrogênio, $N_2O_4(l)$, para impulsionar os foguetes de direcionamento do ônibus espacial. A reação dessas duas substâncias produz N_2, CO_2 e H_2O. Escreva uma equação balanceada para essa reação.

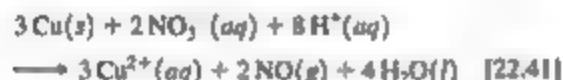
ÓXIDOS E OXIÁCIDOS DE NITROGÊNIO

O nitrogênio forma três óxidos comuns: N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) e NO_2 (dióxido de nitrogênio). Também forma dois óxidos instáveis, que não abordaremos aqui, são eles: N_2O_3 (trióxido de dinitrogênio) e N_2O_5 (pentóxido de dinitrogênio).

O *óxido nitroso* (N_2O) é conhecido como gás hilariante, porque uma pessoa fica um tanto eufórica ao inalar uma pequena quantidade dele. Esse gás incolor foi a primeira substância usada como anestésico geral. Hoje, ele é usado como propelente em diversos aerossóis e espumas, como no creme de chantili. Pode ser preparado em laboratório aquecendo cuidadosamente nitrato de amônio a cerca de 200 °C:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2\,H_2O(g) \qquad [22.40]$$

O *óxido nítrico* (NO) também é um gás incolor, mas, diferentemente do N_2O, é um pouco tóxico. Pode ser preparado em laboratório pela redução de ácido nítrico diluído, utilizando cobre ou ferro como agente redutor:

$$3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) \qquad [22.41]$$

O óxido nítrico também é produzido pela reação direta de N_2 e O_2 em altas temperaturas. Essa reação é uma fonte significativa de óxidos de nitrogênio que poluem o ar. (Seção 18.2) Entretanto, a combinação direta de N_2 e O_2 não é usada para a produção comercial de NO, uma vez que o rendimento da reação é baixo; a constante de equilíbrio K_p a 2.400 K é de apenas 0,05. (Seção 15.7, *Química aplicada: controlando as emissões de óxido nítrico*)

A rota comercial do NO (e, por consequência, para outros compostos oxinitrogenados) ocorre via oxidação catalítica de NH_3.

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,°C]{\text{catalisador de Pt}} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad [22.42]$$

Essa reação é a primeira etapa do **processo de Ostwald**, pelo qual NH_3 é convertida comercialmente em ácido nítrico (HNO_3).

Quando exposto ao ar, o óxido nítrico reage rapidamente com O_2 (**Figura 22.24**):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad [22.43]$$

Quando dissolvido em água, NO_2 forma ácido nítrico.

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + NO(g) \qquad [22.44]$$

O nitrogênio é simultaneamente oxidado e reduzido nessa reação, sofrendo desproporcionamento. O NO pode ser convertido de volta em NO_2 pela exposição ao ar (Equação 22.43) e, depois disso, dissolvido em água para preparar mais HNO_3.

NO é um importante neurotransmissor no corpo humano. Faz com que os músculos que revestem os vasos sanguíneos relaxem, permitindo assim maior fluxo sanguíneo (veja o Quadro *A Química e a vida*).

O *dióxido de nitrogênio* (NO_2) é um gás castanho-amarelado (Figura 22.24). Tal qual o NO, é um dos principais componentes do *smog*. (Seção 18.2) Tóxico, tem odor sufocante. Como abordamos na Seção 15.1, NO_2 e N_2O_4 existem em equilíbrio:

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \quad \Delta H° = -58\text{ kJ} \qquad [22.45]$$

Os dois oxiácidos comuns de nitrogênio são os ácidos nítrico (HNO_3) e nitroso (HNO_2) (**Figura 22.25**). O ácido nítrico é um ácido forte, além de um poderoso

Figura 22.24 Formação de $NO_2(g)$ à medida que NO(g) se combina com $O_2(g)$ no ar.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual ligação N—O é a mais curta nestas duas moléculas?

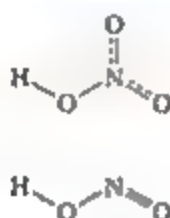
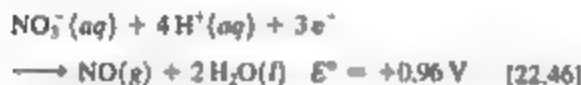



Figura 22.25 Estruturas do ácido nítrico (em cima) e ácido nitroso (embaixo).

agente oxidante, como indicam os seguintes potenciais padrão de redução:

$$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \quad E° = +0{,}96\ V \qquad [22.46]$$

O ácido nítrico concentrado ataca ou oxida a maioria dos metais, exceto Au, Pt, Rh e Ir.

Cerca de 8×10^9 kg (8 milhões de toneladas) de ácido nítrico são produzidos anualmente nos Estados Unidos, de modo que o seu principal uso é na fabricação de NH_4NO_3 para fertilizantes, mas também serve para a produção de plásticos, drogas e explosivos. Entre os explosivos fabricados com ácido nítrico estão a nitroglicerina, o trinitrotolueno (TNT) e a nitrocelulose. A seguinte reação ocorre quando a nitroglicerina explode:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + O_2(g) \qquad [22.47]$$

Todos os produtos dessa reação contêm ligações muito fortes e são gases. Como resultado, a reação é bastante exotérmica, e o volume dos produtos é bem maior do que o volume ocupado pelo reagente. Assim, a expansão resultante do calor gerado pela reação produz a explosão. (Seção 8.8, *Química aplicada: explosivos e Alfred Nobel*)

O ácido nitroso é consideravelmente menos estável que HNO_3 e tende a se desproporcionar em NO e HNO_3. Geralmente, é preparado pela ação de um ácido forte, como H_2SO_4, sobre uma solução fria de sal de nitrito, como o $NaNO_2$. O ácido nitroso é um ácido fraco ($K_a = 4{,}5 \times 10^{-4}$).

Reflita

Quais são os números de oxidação dos átomos de nitrogênio em
(a) ácido nítrico
(b) ácido nitroso

NITROGLICERINA, ÓXIDO NÍTRICO E DOENÇA CARDÍACA

Durante a década de 1870, uma observação interessante foi feita nas fábricas de dinamite de Alfred Nobel. Trabalhadores que sofriam de doença cardíaca e sentiam dores no peito encontravam alívio quando faziam esforço durante a semana de trabalho. Logo se tornou evidente que a nitroglicerina, presente no ar da fábrica, agia para dilatar os vasos sanguíneos. Assim, esse potente explosivo químico tornou-se um tratamento padrão para angina, as dores peitorais que acompanham a insuficiência cardíaca. Levamos mais de 100 anos para descobrir que a nitroglicerina era convertida no músculo vascular liso em NO, agente químico o qual, na verdade, provoca a dilatação dos vasos sanguíneos. Em 1998, o Prêmio Nobel de Fisiologia ou Medicina foi concedido a Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro e Ferid Murad por suas descobertas a respeito das vias pelas quais o NO atua no sistema cardiovascular. Causou furor saber que esse poluente atmosférico simples e comum poderia exercer funções importantes nos mamíferos, incluindo os seres humanos.

Por mais útil que seja até os dias de hoje no tratamento da angina, a nitroglicerina tem a limitação de que uma administração prolongada resulta no desenvolvimento de tolerância, ou dessensibilização, do músculo vascular a posteriores relaxamentos dos vasos provocados pela nitroglicerina. A bioativação da nitroglicerina é foco de intensa pesquisa, na expectativa de descobrir um meio de contornar a dessensibilização.

22.8 | OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 5A: P, As, Sb E Bi

Em relação aos outros elementos neste grupo — fósforo, arsênio, antimônio e bismuto — o fósforo tem papel central em vários aspectos da bioquímica e da química ambiental.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELEMENTOS DO GRUPO 5A

Os elementos do grupo 5A possuem a configuração eletrônica da camada mais externa ns^2np^3, em que os valores de *n* variam de 2 a 6. Uma configuração de gás nobre resulta da adição de três elétrons para formar o estado de oxidação −3. Entretanto, compostos iônicos que contêm íons X^{3-} não são comuns. Geralmente, o elemento do grupo 5A adquire um octeto de elétrons por ligação covalente e os número de oxidação podem variar de −3 a +5.

Em virtude de sua baixa eletronegatividade, o fósforo é encontrado com maior frequência em estados de oxidação positivos que o nitrogênio. Além disso, compostos nos quais o fósforo tem estado de oxidação +5 não são tão fortemente oxidantes quanto os compostos correspondentes de nitrogênio. Os compostos nos quais o fósforo tem estado de oxidação −3 são agentes redutores muito mais fortes do que os correspondentes de nitrogênio.

Algumas das principais propriedades dos elementos do grupo 5A estão listadas na **Tabela 22.7**. O padrão geral é similar ao que vimos com demais grupos: o tamanho e o caráter metálico aumentam à medida que o número atômico aumenta no grupo.

A variação nas propriedades entre os elementos do grupo 5A é mais evidente do que as vistas nos grupos 6A e 7A. O nitrogênio em um extremo existe como molécula diatômica gasosa, claramente não metálico. No outro extremo, o bismuto é uma substância branco-avermelhada com aparência metálica, que tem grande parte das características de um metal.

Os valores listados para as entalpias de ligação X−X não são muito confiáveis, pois é difícil obter tais dados a partir de experimentos termoquímicos. Entretanto, não há dúvida sobre a tendência geral: um valor baixo para a ligação simples N−N, um aumento no fósforo e, em seguida, uma diminuição gradual para o arsênio e o antimônio. A partir de observações dos elementos na fase gasosa, é possível estimar as entalpias das ligações triplas X≡X. Aqui, vemos uma tendência diferente daquela para a ligação simples X−X. O nitrogênio forma uma ligação tripla muito mais forte do que os outros elementos, e há uma diminuição regular na entalpia da ligação tripla à medida que descemos no grupo. Esses dados ajudam-nos a estimar o motivo de o nitrogênio ser o único elemento no grupo 5A a existir como molécula diatômica em seu estado mais estável a 25 °C. Todos os outros elementos existem em formas estruturais com ligações simples entre os átomos.

OCORRÊNCIA, ISOLAMENTO E PROPRIEDADES DO FÓSFORO

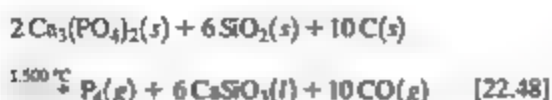
O fósforo ocorre, sobretudo, na forma de minerais de fosfato. A principal fonte de fósforo é a rocha de fosfato,

Tabela 22.7 Propriedades dos elementos do grupo 5A.

Propriedade	N	P	As	Sb	Bi
Raio atômico (Å)	0,71	1,07	1,19	1,39	1,48
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1.402	1.012	947	834	703
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	>0	−72	−78	−103	−91
Eletronegatividade	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Entalpia da ligação simples X−X (kJ/mol)[a]	163	200	150	120	—
Entalpia da ligação tripla X≡X (kJ/mol)	941	490	380	295	192

[a]Valores apenas aproximados.

que contém fosfato principalmente como $Ca_3(PO_4)_2$. O elemento é produzido comercialmente por meio da redução do fosfato de cálcio com carbono na presença de SiO_2.

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \xrightarrow{1.500\,°C} P_4(g) + 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g) \qquad [22.48]$$

O fósforo produzido dessa maneira é o alótropo conhecido como fósforo branco. Essa forma é extraída da mistura reacional à medida que a reação prossegue.

O fósforo existe em diversas formas alotrópicas, de modo que, na forma branca, consiste em tetraedros de P_4 (**Figura 22.26**). Os ângulos de ligação nessa molécula, de 60°, são surpreendentemente pequenos, fazendo com que exista muita tensão na ligação, o que é coerente com a alta reatividade do fósforo branco. Esse alótropo explode espontaneamente em chamas se exposto ao ar. Quando aquecido na ausência de ar, a aproximadamente 400 °C, o fósforo branco é convertido no alótropo mais estável, conhecido como fósforo vermelho, que não se incendeia em contato com o ar. O fósforo vermelho também é consideravelmente menos tóxico do que a forma branca. Indicaremos o fósforo elementar simplesmente como P(*s*).

Figura 22.26 Fósforo branco e vermelho. Apesar do fato de que ambas contêm apenas átomos de fósforo, essas duas formas de fósforo diferem bastante na reatividade. O alótropo branco, que reage violentamente com o oxigênio, deve ser armazenado sob água para que não seja exposto ao ar. A forma vermelha, bem menos reativa, não precisa ser armazenada dessa maneira.

HALOGENETOS DE FÓSFORO

O fósforo forma uma grande variedade de compostos com os halogênios. Seus elementos mais importantes são trialetos e penta-haletos. O tricloreto de fósforo (PCl_3) é comercialmente o mais significativo desses compostos, sendo usado no preparo de uma grande variedade de produtos, incluindo sabões, detergentes, plásticos e inseticidas.

Cloretos, brometos e iodetos de fósforo podem ser preparados pela oxidação direta de fósforo elementar com o halogênio elementar. Por exemplo, PCl_3, que é um líquido em temperatura ambiente, é preparado pela passagem de um fluxo de gás cloro seco pelo fósforo branco ou vermelho:

$$2\,P(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(l) \qquad [22.49]$$

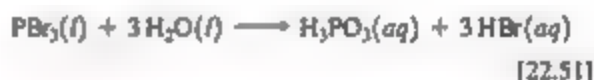
Na presença de excesso de gás cloro, ocorre um equilíbrio entre o PCl_3 e o PCl_5.

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(s) \qquad [22.50]$$

Os haletos de fósforo são prontamente hidrolisados quando entram em contato com a água, e em sua maioria exalam vapores no ar como resultado da reação com o vapor d'água. Na presença de excesso de água, os produtos são os correspondentes oxiácidos de fósforo e haletos de hidrogênio.

$$PBr_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,HBr(aq) \qquad [22.51]$$

$$PCl_5(l) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + 5\,HCl(aq) \qquad [22.52]$$

Reflita

Qual oxiácido é produzido quando PF_3 reage com a água?

COMPOSTOS OXIGENADOS DE FÓSFORO

Provavelmente, os compostos de fósforo mais significativos sejam aqueles nos quais o elemento é combinado com o oxigênio de alguma forma. Óxido de fósforo(III) (P_4O_6) é obtido quando o fósforo branco é oxidado na presença de um suprimento limitado de oxigênio. Se a oxidação ocorrer na presença de excesso de oxigênio, forma-se o óxido de fósforo(V) (P_4O_{10}). Esse composto também se forma rapidamente por meio da oxidação do P_4O_6. Esses dois óxidos representam os dois estados de oxidação mais comuns para o fósforo, +3 e +5. A relação estrutural entre P_4O_6 e P_4O_{10} é mostrada na **Figura 22.27**. Observe a semelhança que essas moléculas têm com a molécula de P_4 (Figura 22.27); todas as três têm um núcleo de P_4.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como os domínios de elétrons ao redor do P, no P_4O_6, diferem daqueles ao redor do P, no P_4O_{10}?

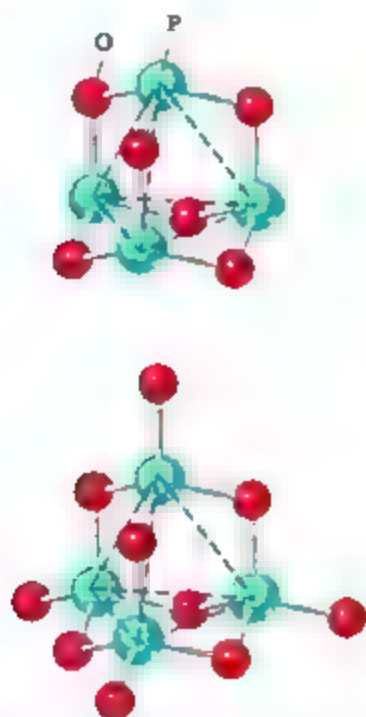



Figura 22.27 Estruturas do P_4O_6 (em cima) e do P_4O_{10} (embaixo).

O óxido de fósforo(V) é o anidrido do ácido fosfórico (H_3PO_4), um ácido triprótico fraco. Na realidade, P_4O_{10} tem grande afinidade por água e, em decorrência, é usado como agente dessecante. O óxido de fósforo(III) é o anidrido do ácido fosforoso (H_3PO_3), um ácido diprótico fraco (**Figura 22.28**).

Uma característica dos ácidos fosfórico e fosforoso é a tendência em sofrer reações de condensação quando aquecidos. (Seção 12.8) Por exemplo, duas moléculas de H_3PO_4 unem-se por eliminação de uma molécula de H_2O para formar $H_4P_2O_7$.

$$\mathrm{HO{-}P({=}O)(OH){-}OH} + \mathrm{HO{-}P({=}O)(OH){-}OH} \longrightarrow \mathrm{HO{-}P({=}O)(OH){-}O{-}P({=}O)(OH){-}OH} + \mathrm{H_2O} \qquad [22.53]$$

Esses átomos são eliminados como H_2O

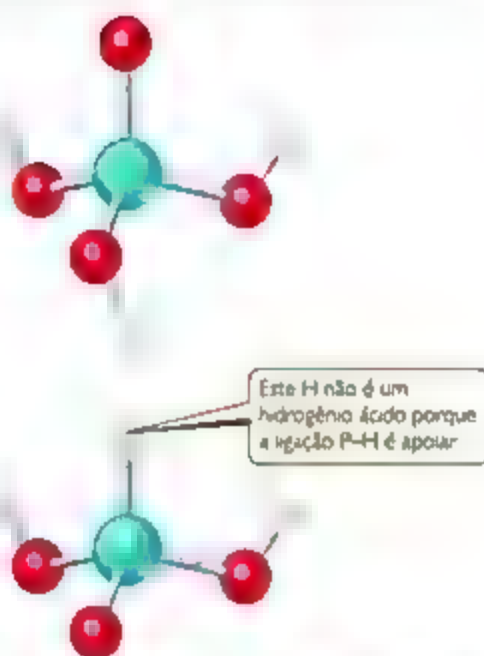
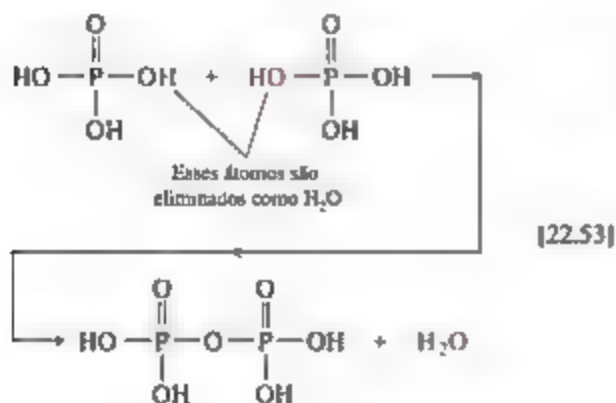
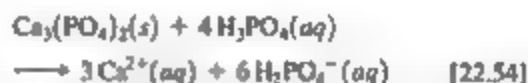



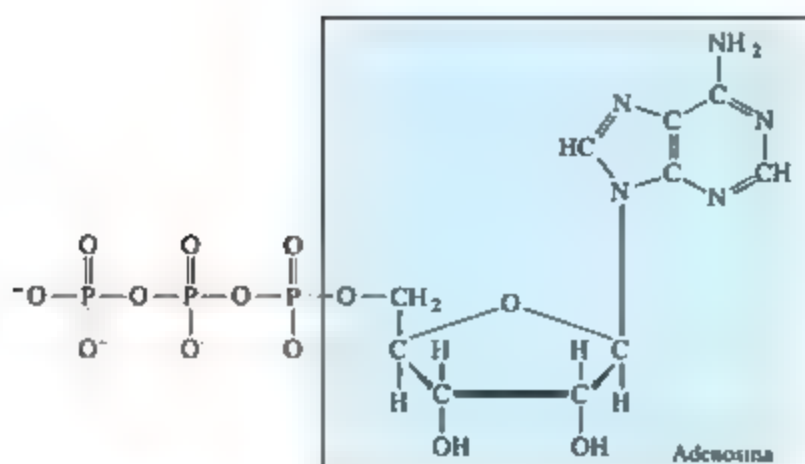
Figura 22.28 Estruturas do H_3PO_4 (em cima) e do H_3PO_3 (embaixo).

O ácido fosfórico e seus sais são mais utilizados como detergentes e fertilizantes. Nos detergentes, os fosfatos encontram-se na forma de trifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$).

Os íons fosfato "amaciam" a água, formando ligações com íons metálicos que contribuem para sua dureza. Isso impede que os íons interfiram na ação do detergente. O fosfato também mantém o pH acima de 7, evitando, dessa forma, que as moléculas do detergente sejam protonadas.

A maior parte das rochas fosfáticas retiradas de minas é convertida em fertilizantes. O $Ca_3(PO_4)_2$ é insolúvel na rocha fosfática ($K_{ps} = 2{,}0 \times 10^{-29}$), sendo convertido em uma forma solúvel para uso em fertilizantes por meio do tratamento da rocha fosfática com ácido sulfúrico ou fosfórico. A reação com ácido fosfórico resulta em $Ca(H_2PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\,H_3PO_4(aq) \longrightarrow 3\,Ca^{2+}(aq) + 6\,H_2PO_4^-(aq) \qquad [22.54]$$

Embora a solubilidade do $Ca(H_2PO_4)_2$ permita que ele seja assimilado pelos vegetais, ela também permite que ele seja levado do solo para os mananciais de água, contribuindo assim para a poluição da água. (Seção 18.4)

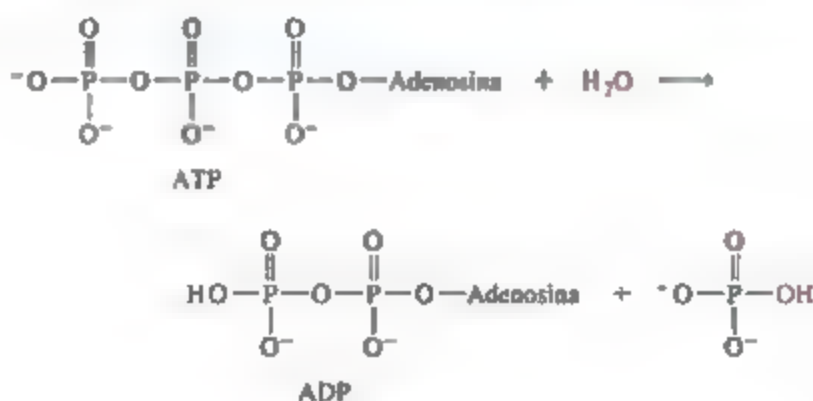
Os compostos de fósforo são importantes nos sistemas biológicos. O elemento aparece nos grupos fosfato no RNA e no DNA, moléculas responsáveis pelo controle da biossíntese de proteínas e transmissão de informações genéticas. Também ocorre no trifosfato de adenosina (ATP), que armazena energia dentro das células biológicas, e tem a seguinte estrutura:

Adenosina

A ligação P—O—P, no final do grupo fosfato, é quebrada pela hidrólise com água, formando difosfato de adenosina (ADP).

$$^{-}O-P(=O)(O^{-})-O-P(=O)(O^{-})-O-P(=O)(O^{-})-O-\text{Adenosina} + H_2O \longrightarrow$$

ATP

$$HO-P(=O)(O^{-})-O-P(=O)(O^{-})-O-\text{Adenosina} + {}^{-}O-P(=O)(O^{-})-OH \qquad [22.55]$$

ADP

Esta reação libera 33 kJ de energia sob condições padrão, mas na célula viva a variação da energia livre de Gibbs para a reação é de aproximadamente −57 kJ/mol. A concentração de ATP dentro de uma célula viva está na faixa de 1–10 m*M*. Isso significa que um ser humano normal metaboliza a sua massa corporal de ATP em um dia! ATP é gerado continuamente a partir de ADP e reconvertido continuamente para ADP, liberando energia que pode ser aproveitada por outras reações celulares.

A QUÍMICA E A VIDA — ARSÊNIO EM ÁGUA POTÁVEL

Há séculos, o arsênio, sob a forma de seus óxidos, é conhecido como veneno. O padrão atual da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para o arsênio no fornecimento público de água é de 10 ppb (equivalente a 10 μg/L). A maioria das regiões norte-americanas tende a ter lençóis de água com níveis de arsênio de baixos a moderados (2–10 ppb) (Figura 22.29). A região oeste geralmente apresenta níveis mais altos, provenientes principalmente de fontes geológicas naturais na área. Por exemplo, estimativas indicam que 35% dos poços de abastecimento de água no Arizona têm concentrações de arsênio acima de 10 ppb.

A questão do arsênio em água potável nos Estados Unidos é ofuscada pelo problema em outras partes do mundo — especialmente em Bangladesh, onde a situação é trágica. Historicamente, as fontes de água de superfície localizadas nesse país foram contaminadas por micro-organismos, causando sérios problemas de saúde na sua população. Na década de 1970, agências internacionais, lideradas pelo Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), começaram a investir milhões de dólares para construir poços em Bangladesh, visando fornecer água potável "limpa". Infelizmente, ninguém testou a presença de arsênio na água de poço, e o problema só foi descoberto nos anos de 1980. O resultado foi o maior surto de envenenamento em massa da história. Cerca de metade dos 10 milhões de poços estimados no país apresentaram concentrações de arsênio acima de 50 ppb.

Na água, as formas mais comuns de arsênio são o íon arsenato e seus ânions de hidrogênio protonado (AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$ e $H_2AsO_4^{-}$), e o íon arsenito e suas formas protonadas (AsO_3^{3-},

$HAsO_3^{2-}$ e $H_2AsO_3^-$ e H_3AsO_3). Essas espécies são chamadas coletivamente pelo número de oxidação do arsênio como arsênio(V) e arsênio(III), respectivamente. O arsênio(V) predomina em águas de superfícies ricas em oxigênio (aeróbicas), enquanto a ocorrência do arsênio(III) é mais provável em lençóis de água pobres em oxigênio (anaeróbicas).

Um dos desafios na determinação dos efeitos sobre a saúde do arsênio em águas potáveis é a diferente química do arsênio(V) e do arsênio(III), bem como as diferentes concentrações necessárias para respostas fisiológicas em diferentes indivíduos. Em Bangladesh, lesões cutâneas foram os primeiros sinais do problema com arsênio. Estudos estatísticos que correlacionam níveis de arsênio com a ocorrência de doenças indicam uma alta do risco de câncer de pulmão e bexiga, mesmo com baixos níveis de arsênio.

As tecnologias atuais para remoção de arsênio apresentam desempenho mais eficaz quando tratam o elemento na forma de arsênio(V), de modo que as estratégias de tratamento de água requerem pré-oxidação da água potável. Uma vez na forma de arsênio(V), há uma série de estratégias possíveis de remoção. Por exemplo, Fe^{3+} pode ser adicionado para precipitar o $FeAsO_4$, que é, então, removido por filtração.

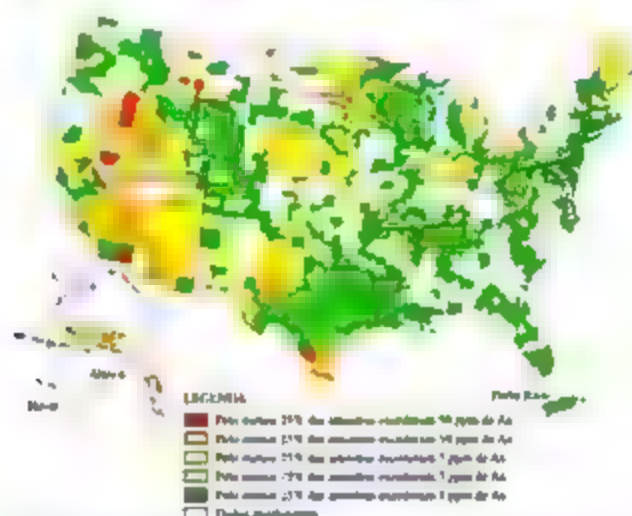



Figura 22.38 Distribuição geográfica de arsênio em água subterrânea.

22.9 | CARBONO

O carbono constitui apenas 0,027% da crosta terrestre e, apesar de, em parte, apresentar-se na forma elementar como grafite ou diamante, a maioria dele é encontrada na forma combinada. Mais da metade do carbono ocorre em compostos carbonatos. Além disso, ele também é encontrado no carvão mineral, no petróleo e no gás natural. A sua importância tem origem, em grande parte, na sua presença em todos os seres vivos: a vida tem como base os compostos de carbono.

FORMAS ELEMENTARES DO CARBONO

Vimos que o carbono existe em várias formas alotrópicas cristalinas: grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno. Os três últimos foram tratados no Capítulo 12. Assim, aqui, vamos nos concentrar na grafite e no diamante.

A *grafite* é um sólido macio, preto e escorregadio, que tem brilho metálico e conduz eletricidade. Consiste em folhas paralelas de átomos de carbono hibridizados sp^2, unidas por forças de dispersão. ∞ (Seção 12.7) Já o *diamante* é um sólido duro e transparente no qual os átomos de carbono formam uma rede covalente hibridizada sp^3. ∞ (Seção 12.7) O diamante é mais denso que a grafite (d = 3,51 g/cm^3 para o primeiro; d = 2,25 g/cm^3 para o segundo). Sob pressão de 100.000 atm e temperatura de aproximadamente 3.000 °C, a grafite é convertida em diamante. Na realidade, quase todas as substâncias que contêm carbono, se colocadas sob pressão suficientemente alta, formam diamantes. Na década de 1950, cientistas da General Electric usaram pasta de amendoim para fazer diamantes. Cerca de 3×10^4 kg de diamantes de pureza industrial são sintetizados por ano, principalmente para uso em ferramentas de cortar, afiar e polir.

A grafite tem uma estrutura cristalina bem definida, mas também existe em duas formas amorfas comuns: **carbono negro** e **carvão**. O carbono negro é formado quando hidrocarbonetos são aquecidos em um suprimento muito limitado de oxigênio, como na seguinte reação de metano:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2\,H_2O(g) \quad [22.56]$$

O carbono negro é usado como pigmento em tintas pretas; grandes quantidades dele também são utilizadas na fabricação de pneus automotivos.

O carvão é formado quando madeira é fortemente aquecida na ausência de ar. Por sua estrutura muito aberta, tem enorme área superficial por unidade de massa. O "carvão ativado", uma forma pulverizada cuja superfície é limpa por aquecimento com vapor, é bastante utilizado

para absorver moléculas, assim como em filtros para remover odores desagradáveis do ar e impurezas da água, como coloração ou sabor ruim.

ÓXIDOS DE CARBONO

O carbono forma dois óxidos principais: monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). O *monóxido de carbono* é formado ao queimar carbono ou hidrocarbonetos com suprimento limitado de oxigênio:

$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad [22.57]$$

CO é um gás incolor, inodoro e insípido, que é tóxico porque pode se ligar à hemoglobina e interferir no transporte de oxigênio. Um baixo nível de intoxicação provoca dor de cabeça e tontura; já um alto nível pode causar a morte.

O monóxido de carbono é incomum, visto que tem um par de elétrons não ligante no carbono: :C≡O:. Por ser isoeletrônico com N_2, pode-se imaginar que o CO seja igualmente não reativo. Além disso, ambas as substâncias têm altas energias de ligação (1.072 kJ/mol para C≡O e 941 kJ/mol para N≡N). Entretanto, por causa da carga nuclear mais baixa no carbono (em comparação com N ou O), o par de elétrons livres não é tão fortemente mantido como no N ou O. Consequentemente, CO tem maior capacidade de atuar como uma base de Lewis do que o N_2. Por exemplo, CO pode coordenar seu par de elétrons não ligante ao ferro da hemoglobina, deslocando O_2, já o N_2 não é capaz de fazer isso. Além disso, CO forma uma variedade de compostos covalentes com os metais de transição, conhecidos como carbonilas metálicas. Por exemplo, o $Ni(CO)_4$ é um composto sólido volátil tóxico, formado simplesmente pelo aquecimento de níquel metálico na presença de CO. A formação de carbonilas metálicas é a primeira etapa na catálise com metais de transição de uma variedade de reações de CO.

O monóxido de carbono possui vários usos comerciais. Uma vez que queima rapidamente, formando CO_2, é empregado na forma de combustível:

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566\ kJ \qquad [22.58]$$

Também é um importante agente redutor, bastante utilizado em operações metalúrgicas para reduzir óxidos metálicos, como os óxidos de ferro:

$$Fe_3O_4(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,CO_2(g) \qquad [22.59]$$

O *dióxido de carbono* é produzido quando substâncias que contêm carbono são queimadas na presença de excesso de oxigênio, como na seguinte reação envolvendo o etanol:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g) \qquad [22.60]$$

QUÍMICA APLICADA | FIBRAS E COMPÓSITOS DE CARBONO

A grafite tem propriedades anisotrópicas, isto é, que diferem de acordo com a sua orientação no sólido. Ao longo dos planos de carbono, a grafite possui muita força em virtude do número e da intensidade das ligações carbono–carbono. Entretanto, as ligações entre os planos são relativamente fracas, tornando a grafite fraca nessa direção.

As fibras de grafite podem ser preparadas de forma que os planos de carbono sejam alinhados em extensões variadas, paralelas ao eixo da fibra. Essas fibras são leves (densidade aproximada de 2 g/cm^3) e quimicamente inertes. As fibras orientadas são feitas, em um primeiro momento, por pirólise vagarosa (decomposição pela ação do calor) de fibras orgânicas, de aproximadamente 150 a 300 °C. Essas fibras são, então, aquecidas a cerca de 2.500 °C para se tornarem grafite (conversão de carbono amorfo em grafite). O estiramento da fibra durante a pirólise auxilia na orientação dos planos de grafite paralelos ao eixo da fibra. Mais fibras de carbono amorfo são formadas por pirólise de fibras orgânicas a baixas temperaturas (1.200 °C a 400 °C). Esses materiais amorfos, costumam ser chamados de *fibras de carbono*, sendo o tipo mais comum usado em materiais comerciais.

Os materiais compósitos que se aproveitam da força, estabilidade e baixa densidade das fibras de carbono são muito usados. Eles consistem em combinações de dois ou mais materiais, que estão presentes em fases separadas e combinam-se para formar estruturas que tiram vantagem de certas propriedades desejáveis de cada componente. Em compósitos de carbono, as fibras de grafite costumam ser entrelaçadas em um tecido que é incorporado a uma matriz que os une em uma estrutura sólida. As fibras transmitem igualmente as cargas por toda a matriz. O compósito final torna-se, assim, mais forte que qualquer um dos seus componentes individuais.

Os materiais compósitos de carbono são amplamente utilizados em uma série de aplicações, inclusive equipamentos esportivos de alto desempenho, como raquetes de tênis, tacos de golfe e, mais recentemente, estruturas de bicicletas (**Figura 22.30**). Compósitos resistentes ao calor são úteis para muitas aplicações aeroespaciais, nas quais os compósitos de carbono têm sido amplamente utilizados.

Figura 22.30 Compósitos de carbono em produtos comerciais.

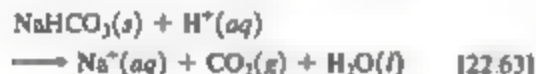
Ele também é produzido quando muitos carbonatos são aquecidos:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad [22.61]$$

Em laboratório, o CO_2 costuma ser produzido pela ação de ácidos nos carbonatos (**Figura 22.31**):

$$CO_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \quad [22.62]$$

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro. Trata-se de um componente minoritário da atmosfera terrestre, mas um dos principais contribuintes do chamado efeito estufa. ∞ (Seção 18.2) Apesar de atóxico, altas concentrações de CO_2 aceleram a respiração e podem causar sufocamento. É facilmente liquefeito por compressão, entretanto, quando resfriado à pressão atmosférica, é condensado como um sólido em vez de um líquido; assim, sublima a −78 °C. Essa propriedade faz com que o CO_2 sólido, conhecido como *gelo seco*, seja valioso como refrigerante. Cerca de metade do CO_2 consumido anualmente é usado para refrigeração. Outro uso importante é na produção de bebidas gaseificadas, e grandes quantidades também são dieta na fabricação do *carbonato de sódio* ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$), usado para precipitar íons metálicos que interferem na ação de limpeza do sabão, e do *bicarbonato de sódio* ($NaHCO_3$), usado como fermento em razão da seguinte reação que ocorre no cozimento:

$$NaHCO_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \quad [22.63]$$

O $H^+(aq)$ é fornecido pelo vinagre, pelo leite azedo ou pela hidrólise de determinados sais. As bolhas de CO_2 formadas são aprisionadas na massa, fazendo com que ela cresça.

Reflita

Fermentos são organismos vivos que fazem o pão crescer na ausência de bicarbonato de sódio e ácido. O que o fermento deve produzir para fazer o pão crescer?

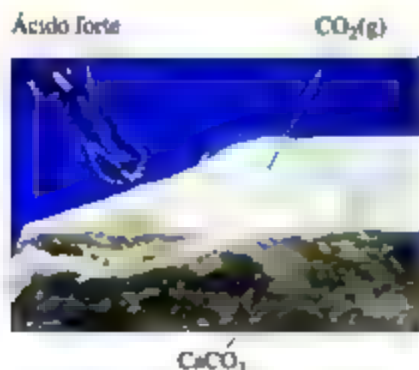



Figura 22.31 Formação do CO_2 a partir da reação entre um ácido e um carbonato de cálcio em rocha.

ÁCIDO CARBÔNICO E CARBONATOS

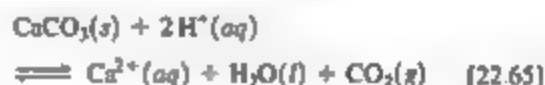
O dióxido de carbono é relativamente solúvel em H_2O sob pressão atmosférica. As soluções resultantes são ligeiramente ácidas por causa da formação do ácido carbônico (H_2CO_3):

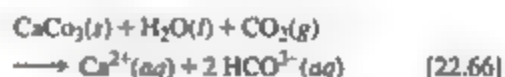
$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \quad [22.64]$$

O ácido carbônico é um ácido diprótico fraco. Seu caráter ácido faz com que as bebidas gaseificadas tenham sabor pronunciado, levemente ácido.

Embora o ácido carbônico não possa ser isolado, os hidrogenocarbonatos (bicarbonatos) e os carbonatos podem ser obtidos por meio da neutralização de soluções de ácido carbônico. Uma neutralização parcial produz HCO_3^-, e a neutralização completa resulta no CO_3^{2-}. O íon HCO_3^- é mais básico do que ácido ($K_b = 2{,}3 \times 10^{-8}$; $K_a = 5{,}6 \times 10^{-11}$), já o íon carbonato é predominantemente básico ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-4}$).

Os principais minerais carbonatos são calcita ($CaCO_3$), magnesita ($MgCO_3$), dolomita [$MgCa(CO_3)_2$] e siderita ($FeCO_3$). A calcita é o principal mineral na rocha calcária e o maior constituinte do mármore, giz, pérolas, recifes de corais e conchas de animais marinhos, como as de mariscos e ostras. Apesar do $CaCO_3$ ter baixa solubilidade em água pura, ele é dissolvido facilmente em soluções ácidas com liberação de CO_2.

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad [22.65]$$

Uma vez que a água que contém CO_2 é levemente ácida (Equação 22.64), $CaCO_3$ é lentamente dissolvido nesse meio:

$$CaCo_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO^{3-}(aq) \quad [22.66]$$

Essa reação ocorre quando as águas superficiais movem-se para o subsolo, por meio de depósitos de calcário. É a principal maneira de íons Ca^{2+} entrarem no subsolo, produzindo "água dura". Se o depósito de calcário for fundo o suficiente no subsolo, a dissolução do calcário produz uma caverna.

Uma das mais importantes reações de $CaCO_3$ é a sua decomposição em CaO e CO_2 a temperaturas elevadas (Equação 22.61). Cerca de $2{,}0 \times 10^{10}$ kg (20 milhões de toneladas) de óxido de cálcio, conhecido como cal ou cal viva, são produzidos anualmente nos Estados Unidos. Por reagir com água para formar $Ca(OH)_2$, o óxido de cálcio é uma importante base comercial. Também é útil na fabricação de argamassa, uma mistura de areia, água e CaO usada na construção civil para unir tijolos, blocos e pedras. O óxido de cálcio reage com água e CO_2 para formar $CaCO_3$, que liga a areia à argamassa.

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \quad [22.67]$$

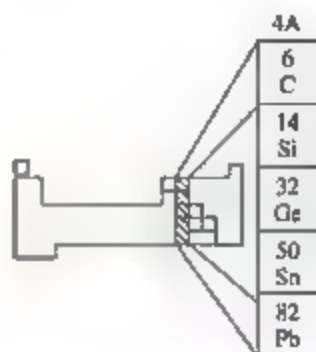
$$Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad [22.68]$$

CARBETOS

Os compostos binários de carbono com metais, metaloides e determinados não metais são chamados **carbetos**. Os metais mais ativos formam os *carbetos iônicos*, e os que ocorrem com maior frequência contêm o íon *acetileto* (C_2^{2-}). Esse íon é isoeletrônico com o N_2, e a sua estrutura de Lewis, $[:C{\equiv}C:]^{2-}$, tem uma ligação tripla carbono–carbono. O carbeto iônico mais importante é o carbeto de cálcio (CaC_2), produzido pela redução do CaO com carbono a altas temperaturas:

$$2\,CaO(s) + 5\,C(s) \longrightarrow 2\,CaC_2(s) + CO_2(g) \quad [22.69]$$

O íon carbeto é uma base muito forte que reage com água para formar acetileno (H−C≡C−H), como na seguinte reação:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g) \quad [22.70]$$

O carbeto de cálcio é, portanto, uma fonte sólida conveniente de acetileno, usado na solda (Figura 22.13).

Os *carbetos intersticiais* são formados por muitos metais de transição. Os átomos de carbono ocupam espaços vazios (interstícios) entre os átomos metálicos de maneira semelhante aos hidretos intersticiais. (Seção 22.2) Esse processo costuma endurecer o metal. Por exemplo, por ser muito duro e resistente ao calor, o carbeto de tungstênio é usado para fazer ferramentas de corte.

Os *carbetos covalentes* são formados por boro e silício. O carbeto de silício (SiC), conhecido como Carborundum™, é usado como abrasivo em ferramentas de corte. Quase tão duro quanto o diamante, SiC tem estrutura semelhante, com átomos de Si e C alternados.

22.10 | OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 4A: Si, Ge, Sn E Pb

A tendência do caráter não metálico para o metálico, à medida que descemos na família, é surpreendentemente evidente no grupo 4A. O carbono é um não metal, silício e germânio são metaloides, já estanho e chumbo são metais. Nesta seção, vamos examinar algumas características gerais do grupo 4A e analisar mais detalhadamente o silício.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELEMENTOS DO GRUPO 4A

Os elementos do grupo 4A possuem a configuração eletrônica da camada mais externa ns^2np^2 e suas eletronegatividades costumam ser baixas (**Tabela 22.8**); os carbetos que contêm formalmente íons C^{4-} são observados apenas no caso de alguns compostos de carbono com metais muito ativos. A formação de íons 4+ por meio da perda de elétron não é observada nesses elementos; as energias de ionização são altas. No entanto, o estado de oxidação 4+ é comum, sendo encontrado na grande maioria dos compostos dos elementos do grupo 4A. Já o estado de oxidação +2 é encontrado na química do germânio, estanho e chumbo, sendo este o principal estado de oxidação do chumbo. Exceto em casos altamente incomuns, o carbono forma um máximo de quatro ligações enquanto os outros membros da família são capazes de formar mais de quatro ligações. (Seção 8.7)

A Tabela 22.8 mostra que a força de uma ligação entre dois átomos de determinado elemento diminui à medida que descemos no grupo 4A. As ligações carbono–carbono são bem fortes. Desde modo, o carbono tem habilidade surpreendente para formar compostos nos quais os átomos de carbono estão ligados entre si em cadeias estendidas e anéis, que são responsáveis pela existência do grande número de compostos orgânicos. Outros elementos também podem formar cadeias e anéis, mas essas ligações são bem menos importantes nas químicas

Tabela 22.8 Algumas propriedades dos elementos do grupo 4A.

Propriedade	C	Si	Ge	Sn	Pb
Raio atômico (Å)	0,76	1,11	1,20	1,39	1,46
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1 086	786	762	709	716
Eletronegatividade	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Entalpia da ligação simples X−X (kJ/mol)	348	226	188	151	—

desses outros elementos. Por exemplo, a força da ligação Si—Si (226 kJ/mol) é muito menor que a força da ligação Si—O (386 kJ/mol). Como resultado, a química do silício é dominada pela formação de ligações Si—O, e as ligações Si—Si têm papel secundário.

OCORRÊNCIA E PREPARAÇÃO DE SILÍCIO

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, depois do oxigênio. Ocorre como SiO_2 e em uma enorme variedade de minerais silicatos. O elemento é obtido por meio da redução do dióxido de silício fundido com carbono em alta temperatura:

$$SiO_2(l) + 2\,C(s) \longrightarrow Si(l) + 2\,CO(g) \qquad [22.71]$$

O silício elementar tem estrutura análoga à do diamante. O silício cristalino é um sólido cinza com aparência metálica, que se funde a 1.410 °C. O elemento é semicondutor, como vimos nos capítulos 7 e 12, e é usado na fabricação de células solares e transistores para *chips* de computador. Para ser usado como semicondutor, ele deve estar extremamente puro, possuindo menos de 10^{-7}% (1 ppb) de impurezas. Um método de purificação é tratar o elemento com Cl_2 para formar $SiCl_4$, um líquido volátil que é purificado por destilação fracionada e, depois, reconvertido em silício elementar por redução com H_2.

$$SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4\,HCl(g) \qquad [22.72]$$

O elemento pode ser adicionalmente purificado pelo processo de *refinamento de zona* (**Figura 22.32**). À medida que uma espiral aquecida é passada lentamente em volta de um bastão de silício, uma banda estreita do elemento é fundida. Enquanto a área fundida é varrida lentamente ao longo do tubo, as impurezas concentram-se nessa região e seguem para o final do bastão. A porção superior purificada do bastão é cristalizada como silício 99,999999999% puro.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O que limita a faixa de temperatura que pode ser usada para refinamento de zona de silício?

Figura 22.32 Dispositivo para refinamento de zona destinado à produção de silício ultrapuro.

SILICATOS

O dióxido de silício e outros compostos que contêm silício e oxigênio compreendem mais de 90% da crosta terrestre. Nos **silicatos**, um átomo de silício é circundado por quatro oxigênios, e o silício é encontrado em seu estado de oxidação mais comum, +4. O íon ortossilicato, SiO_4^{4-}, é encontrado em poucos minerais silicatos, mas podemos considerá-lo como um "bloco de construção" para diversas estruturas de minerais. Como a **Figura 22.33** mostra, tetraedros vizinhos são unidos por um átomo de oxigênio comum. Dois tetraedros unidos desse modo são chamados de íon *dissilicato* e contêm dois átomos de Si e sete átomos de O. O silício e o oxigênio estão nos estados de oxidação +4 e −2, respectivamente, em todos os silicatos, logo a carga total de qualquer íon silicato deve ser coerente com esses estados de oxidação. Assim, a carga no Si_2O_7 é $(2)(+4) + (7)(-2) = -6$; trata-se do íon $Si_2O_7^{6-}$.

Na maioria dos minerais silicatos, tetraedros de silicatos são unidos para formar cadeias, camadas ou estruturas tridimensionais. Podemos conectar dois vértices de cada tetraedro a outros dois tetraedros, por exemplo, levando à uma cadeia infinita com um esqueleto ... O—Si—O—Si ..., conforme a Figura 22.33(b). Note que cada silício nessa estrutura possui dois oxigênios não compartilhados (terminal) e dois compartilhados (ponte). Portanto, a estequiometria é $2(1) + 2(\frac{1}{2}) = 3$ oxigênios por silício. Assim, a unidade de fórmula para essa cadeia é SiO_3^{2-}. O mineral *enstatita* ($MgSiO_3$) apresenta esse tipo de estrutura, que consiste em filas de cadeias de silicato em fibra com íons Mg^{2+} entre as fibras para balancear a carga.

Na Figura 22.33(c), cada tetraedro de silicato é unido a outros três, formando uma estrutura infinita de camadas. Nessa estrutura, cada silício possui um oxigênio não compartilhado e três compartilhados. A estequiometria passa a ser $1(1) + 3(\frac{1}{2}) = 2\frac{1}{2}$ oxigênios por silício. A fórmula mais simples dessa camada é $Si_2O_5^{2-}$. O mineral *esteatita*, também conhecido como pó de talco, tem a fórmula

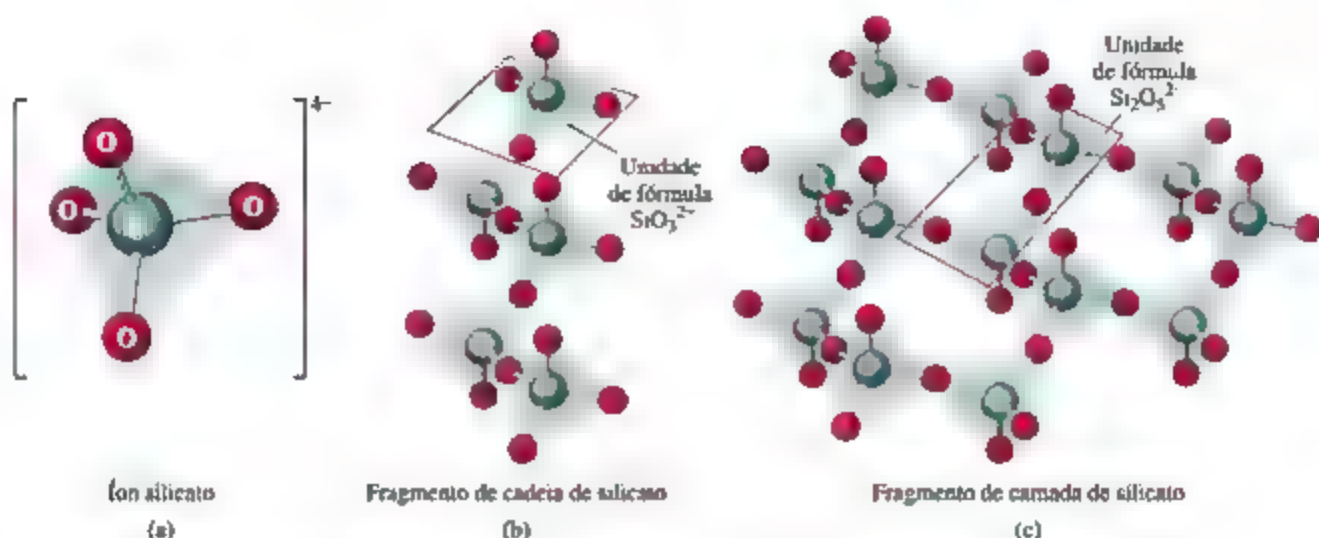



Figura 22.33 Cadeias e camadas de silicato.

$Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ e tem como base essa estrutura em camadas. Os íons Mg^{2+} e OH^- estão localizados entre as camadas de silicato. A sensação escorregadia do pó de talco deve-se às camadas de silicato que deslizam entre si.

Inúmeros minerais têm como base os silicatos, e muitos deles são úteis como argila, cerâmica e outros materiais. Alguns silicatos provocam efeitos nocivos à saúde humana, como no caso mais conhecido do *amianto*, um termo geral aplicado a um grupo de minerais silicatos fibrosos. A estrutura desses minerais é de cadeias de tetraedros de silicato, ou de camadas formadas em rolos. O resultado disso é que os minerais apresentam um caráter fibroso (**Figura 22.34**). Os minerais de amianto foram muito utilizados como isolantes térmicos, especialmente em aplicações de alta temperatura, por causa da grande estabilidade química da estrutura de silicato. Além disso, as fibras podiam ser tecidas em panos de amianto e eram usadas em cortinas à prova de fogo e outras aplicações. Entretanto, a estrutura fibrosa dos minerais de amianto apresentam um risco à saúde porque as fibras penetram facilmente os tecidos macios, como os pulmões, podendo causar doenças, inclusive câncer. Por isso, o uso de amiantos como um material de construção comum foi interrompido.

Quando os quatro vértices de cada tetraedro de SiO_4 são ligados a outros tetraedros, a estrutura é estendida em três dimensões. Essa ligação dos tetraedros forma o quartzo (SiO_2). Como a estrutura é travada em uma rede tridimensional muito parecida à do diamante (Seção 12.7), o quartzo é mais duro do que os silicatos fibrosos ou em camadas.

Figura 22.34 Amianto serpentina.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 22.7

Determinação de uma fórmula empírica

O mineral *crisotila* é um amianto não cancerígeno, baseado na estrutura de camadas mostrada na Figura 22.33(c). Além do tetraedro de silicato, o mineral contém íons Mg^{2+} e OH^-. A análise do mineral mostra que existem 1,5 átomo de Mg por átomo de Si. Qual é a fórmula empírica da crisotila?

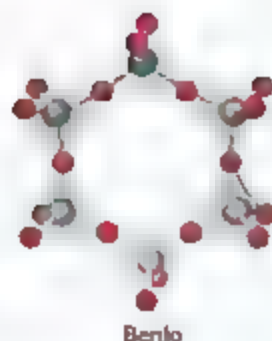
SOLUÇÃO

Analise Um mineral é descrito como tendo uma estrutura de camadas de silicatos com íons Mg^{2+} e OH^- para balancear a carga e 1,5 Mg por 1 Si. Devemos escrever a fórmula química do mineral.

Planeje Como mostrado na Figura 22.33(c), a estrutura de camada de silicato tem a fórmula mais simples $Si_2O_5^{2-}$. Em primeiro lugar, adicionamos Mg^{2+} para fornecer a razão adequada Mg:Si. A seguir, adicionamos os íons OH^- para obtenção de um composto neutro.

Resolva A observação de que a razão Mg:Si é igual a 1,5 é coerente com três íons Mg^{2+} por unidade de $Si_2O_5^{2-}$. A adição de três íons Mg^{2+} daria $Mg_3(Si_2O_5)^{4+}$. Para atingirmos o balanço de cargas no mineral, devem existir quatro íons OH^- por íon $Si_2O_5^{2-}$. Portanto, a fórmula da crisotila é $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. Uma vez que não é possível reduzi-la a uma fórmula mais simples, trata-se de uma fórmula empírica.

Para praticar: exercício 1

No mineral berilo, seis tetraedros de silicato estão ligados para formar um anel, como o mostrado aqui. A carga negativa desse poliânion é equilibrada pelos cátions Be^{2+} e Al^{3+}. Se a análise elementar fornece uma razão Be:Si de 1:2 e uma razão Al:Si de 1:3, qual é a fórmula empírica do berilo: (a) $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, (b) $Be_3Al_2(SiO_4)_6$, (c) $Be_3Al_2Si_6O_{24}$, (d) $BeAl_2Si_6O_{15}$?

Para praticar: exercício 2

O íon ciclossilicato consiste de três tetraedros de silicato unidos em um anel. O íon contém três átomos de Si e nove de O. Qual é a carga total no íon?

VIDRO

O quartzo funde a aproximadamente 1.600 °C, formando um líquido viscoso. Durante a fusão, muitas ligações silício–oxigênio são quebradas. Quando o líquido é resfriado rapidamente, as ligações silício–oxigênio voltam a se formar antes que os átomos sejam capazes de se organizarem de maneira regular. O resultado disso é um sólido amorfo, conhecido como vidro de quartzo ou vidro de sílica. Diversas substâncias podem ser adicionadas ao SiO_2 para fazer com que ele seja fundido a uma temperatura mais baixa. O **vidro** comum usado em janelas e garrafas, conhecido como vidro alcalino, contém CaO e Na_2O, além de SiO_2 da areia. CaO e Na_2O são produzidos pelo aquecimento de dois produtos químicos baratos, o calcário ($CaCO_3$) e a barrilha (Na_2CO_3), que se decompõem em temperaturas elevadas:

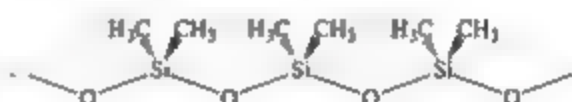
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad [22.73]$$

$$Na_2CO_3(s) \longrightarrow Na_2O(s) + CO_2(g) \qquad [22.74]$$

Outras substâncias podem ser adicionadas ao vidro alcalino para dar cor ou alterar suas propriedades de diversas maneiras. A adição de CoO, por exemplo, gera a cor azul-escuro do "vidro de cobalto". A substituição de Na_2O por K_2O resulta em um vidro mais duro com alto ponto de fusão. A substituição de CaO por PbO resulta em um vidro de "cristal de chumbo" mais denso com índice de refração mais alto. O cristal de chumbo é usado para utensílios decorativos; o maior índice de refração fornece aparência particularmente brilhante a esse vidro. A adição de óxidos de não metais, como B_2O_3 e P_4O_{10}, que formam estruturas em rede relacionadas aos silicatos, também varia as propriedades do vidro. A adição de B_2O_3 cria um vidro "borossilicato" com ponto de fusão mais alto e maior capacidade de suportar variações de temperatura. Tais vidros, vendidos comercialmente sob as marcas registradas Pyrex® e Kimax®, são usados onde há necessidade de resistência térmica ao choque, como em vidraria de laboratório ou de cafeteiras.

SILICONES

Os silicones consistem em cadeias O–Si–O, nas quais as posições de ligação restantes em cada silício são ocupadas por grupos orgânicos como CH_3.

$$\cdots O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O\cdots$$

Dependendo do comprimento da cadeia e do grau de ligações cruzadas entre elas, os silicones podem ser materiais oleosos ou semelhantes à borracha. Eles são atóxicos e têm boa estabilidade em relação ao calor, à luz, ao oxigênio e à água. São usados comercialmente em uma grande variedade de produtos, como lubrificantes, polidores de carro, seladores e calafetadores, além de tecidos à prova d'água. Quando aplicados a um tecido, os átomos de oxigênio formam ligações de hidrogênio com as moléculas na superfície do tecido. Os grupos orgânicos hidrofóbicos (impermeáveis) do silicone são apontados para fora da superfície, agindo como uma barreira.

Reflita

Faça a distinção entre as substâncias de silício, sílica e silicone.

22.11 | BORO

O boro é o único elemento do grupo 3A que pode ser considerado não metálico e constitui, assim, o elemento final deste capítulo. O boro tem estrutura de rede estendida com ponto de fusão (2.300 °C) intermediário entre o do carbono (3.550 °C) e o do silício (1.410 °C). A configuração eletrônica do boro é $[He]2s^22p^1$.

Na família de compostos chamada **boranos**, as moléculas contêm apenas átomos de boro e hidrogênio. A mais simples é o BH_3, que contém apenas seis elétrons de valência e é uma exceção à regra do octeto. Como resultado, moléculas de BH_3 reagem entre si formando o *diborano* (B_2H_6). Essa reação pode ser considerada uma reação ácido–base de Lewis, na qual um par de elétrons ligantes B–H em cada molécula de BH_3 é doado para outro. Como resultado, o diborano é uma molécula incomum, na qual os átomos de hidrogênio formam uma ponte entre dois átomos de B (**Figura 22.35**). Tais hidrogênios, chamados *pontes de hidrogênio*, apresentam reatividade química interessante, a qual pode ser estudada em um curso mais avançado de química.

Os átomos de hidrogênio compartilhados entre os dois átomos de boro compensam, de certa forma, a deficiência nos elétrons de valência ao redor de cada átomo de boro. Todavia, o diborano é uma molécula bastante reativa, que se inflama espontaneamente no ar em uma reação extremamente exotérmica:

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g) \quad \Delta H^\circ = -2.030 \text{ kJ} \qquad [22.75]$$

O boro e o hidrogênio formam uma série de ânions, chamados *ânions boranos*. Os sais do íon boroidreto (BH_4^-) são muito utilizados como agentes redutores. Por exemplo, o boroidreto de sódio ($NaBH_4$) costuma ser utilizado como agente redutor para determinados compostos orgânicos.

Reflita

Lembrando que o íon hidreto é H^-, qual é o estado de oxidação do boro no boroidreto de sódio?

O único óxido de boro importante é o óxido bórico (B_2O_3). Essa substância é o anidrido do ácido bórico, que podemos escrever como H_3BO_3 ou $B(OH)_3$. O ácido bórico é um ácido tão fraco ($K_a = 5,8 \times 10^{-10}$) que as soluções de H_3BO_3 são usadas como colírio. Ao ser aquecido, o ácido bórico perde água pela reação de condensação similar à descrita para o fósforo na Seção 22.8:

$$4\,H_3BO_3(s) \longrightarrow H_2B_4O_7(s) + 5\,H_2O(g) \qquad [22.76]$$

O ácido diprótico $H_2B_4O_7$ é chamado ácido tetrabórico. O sal hidratado de sódio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, chamado bórax, ocorre em depósitos de lagos secos na Califórnia e também pode ser preparado com facilidade a partir de outros minerais de borato. As soluções de bórax são alcalinas, e a substância é usada em vários produtos de lavanderia e limpeza.

Figura 22.35 Estrutura do diborano (B_2H_6).

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O composto inter-halogênio BrF_3 é um líquido volátil de cor palha. O composto exibe apreciável condutividade elétrica por causa da autoionização ("solv" refere-se a BrF_3 como o solvente):

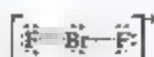
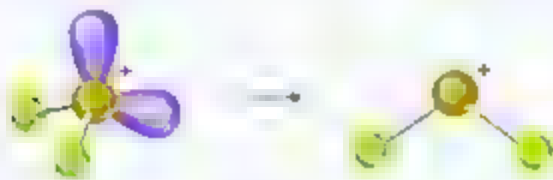
$$2\,BrF_3(l) \rightleftharpoons BrF_2^+(solv) + BrF_4^-(solv)$$

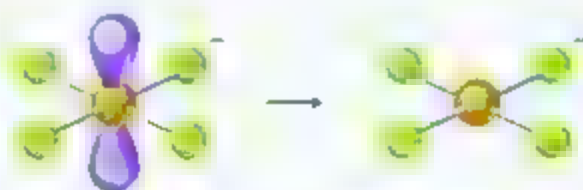
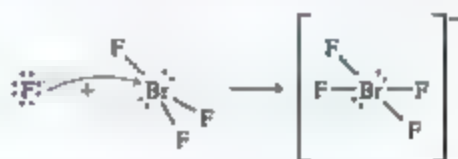
(a) Quais são as estruturas moleculares dos íons BrF_2^+ e BrF_4^-?

(b) A condutividade elétrica do BrF_3 diminui com o aumento da temperatura. O processo de autoionização é exotérmico ou endotérmico?

(c) Uma característica química do BrF_3 é que ele age como um ácido de Lewis diante de íons fluoreto. O que se pode esperar quando KBr é dissolvido em BrF_3?

SOLUÇÃO

(a) O íon BrF_2^+ tem 7 + 2(7) − 1 = 20 elétrons no nível de valência. A estrutura de Lewis para o íon é:

Como existem quatro domínios de pares de elétrons ao redor do átomo central de Br, o arranjo resultante é tetraédrico. (Seção 9.2) Uma vez que dois desses domínios estão ocupados por pares de elétrons ligantes, a geometria molecular é não angular.

O íon BrF_4^- tem um total de 7 + 4(7) + 1 = 36 elétrons, levando à seguinte estrutura de Lewis.

Uma vez que existem seis domínios de pares de elétrons ao redor do átomo central de Br nesse íon, o arranjo é octaédrico. Os dois pares de elétrons não ligantes estão localizados em oposição no octaedro, levando a uma geometria molecular quadrada plana.

(b) A observação de que a condutividade diminui à medida que a temperatura aumenta indica que existem poucos íons presentes na solução a uma temperatura mais alta. Portanto, a elevação da temperatura faz com que o equilíbrio seja deslocado para a esquerda. De acordo com o princípio de Le Châtelier, esse deslocamento indica que a reação é exotérmica conforme prossegue da esquerda para a direita. (Seção 15.7)

(c) Um ácido de Lewis representa um receptor de pares de elétrons. (Seção 16.11) Os íons fluoreto têm quatro pares de elétrons na camada de valência e podem atuar como uma base de Lewis (um doador de par de elétrons). Assim, podemos visualizar a ocorrência da seguinte reação:

$$F^- + BrF_3 \longrightarrow BrF_4^-$$

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

TENDÊNCIAS PERIÓDICAS E REAÇÕES QUÍMICAS (SEÇÃO 22.1) A tabela periódica é útil para organizar e lembrar a química descritiva dos elementos. Entre os elementos de determinado grupo, o tamanho aumenta conforme o número atômico, ao passo que a eletronegatividade e a energia de ionização diminuem. O caráter não metálico é semelhante à eletronegatividade, de forma que os elementos mais não metálicos são encontrados na parte direita superior da tabela periódica.

Entre os elementos não metálicos, o primeiro de cada grupo difere drasticamente dos demais, formam um máximo de quatro ligações com outros átomos e exibem uma maior tendência para formar ligações π do que os elementos mais pesados do grupo.

Uma vez que O_2 e H_2O são abundantes no mundo, destacamos dois tipos importantes e gerais de reação ao abordarmos a química descritiva dos não metais: reações de oxidação por O_2 e reações de transferência de prótons envolvendo H_2O ou soluções aquosas.

HIDROGÊNIO (SEÇÃO 22.2) O hidrogênio tem três isótopos: **prótio** (^1_1H), **deutério** (^2_1H) e **trítio** (^3_1H). Ele não faz parte de nenhum grupo periódico, apesar de geralmente ser colocado acima do lítio. O átomo de hidrogênio pode perder um elétron, formando H^+, ou ganhar um elétron, formando H^- (o íon hidreto). Uma vez que a ligação H—H é relativamente forte, H_2 é razoavelmente não reativo, a menos que ativado por calor ou catalisador. O hidrogênio forma uma ligação muito forte com o oxigênio, de modo que as reações de H_2 com compostos que contêm oxigênio costumam levar à formação de H_2O. Visto que as ligações no CO e CO_2 são ainda mais fortes que a ligação O—H, a reação de H_2O com carbono ou determinados compostos orgânicos resulta na formação de H_2. O íon $H^+(aq)$ é capaz de oxidar muitos metais, levando-os aos íons metálicos e à liberação de $H_2(g)$. A eletrólise da água também libera $H_2(g)$.

Os compostos binários de hidrogênio são de três tipos gerais: **hidretos iônicos** (formados por metais ativos), **hidretos metálicos** (formados por metais de transição) e **hidretos moleculares** (formados por não metais). Os hidretos iônicos contêm o íon H^-. Visto que esse íon é extremamente básico, os hidretos iônicos reagem com a água para formar H_2 e OH^-.

GRUPO 8A: GASES NOBRES E GRUPO 7A: HALOGÊNIOS (SEÇÕES 22.3 E 22.4) Os gases nobres (grupo 8A) exibem uma reatividade química muito limitada por causa da excepcional estabilidade de suas configurações eletrônicas. Os fluoretos e os óxidos de xenônio e o KrF_2 são os compostos mais bem estabelecidos de gases nobres.

Os halogênios (grupo 7A) ocorrem como moléculas diatômicas. Com exceção do flúor, todos exibem estados de oxidação que variam de −1 a +7. O flúor é o elemento mais eletronegativo, logo, está restrito aos estados de oxidação 0 e −1. O poder oxidante do elemento (sua tendência em formar o estado de oxidação −1) diminui à medida que descemos no grupo.

Os haletos de hidrogênio estão entre os compostos mais úteis desses elementos, de modo que esses gases se dissolvem em água para formar ácidos halídricos, como HCl(*aq*). O ácido fluorídrico reage com a **sílica**. Os **inter-halogênios** são compostos formados entre dois halogênios diferentes. Cloro, bromo e iodo formam uma série de oxiácidos, em que o átomo de halogênio está em estado de oxidação positivo. Esses compostos e seus oxiânions associados são agentes oxidantes fortes.

OXIGÊNIO E OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 6A (SEÇÕES 22.5 E 22.6) O oxigênio tem dois alótropos, O_2 e O_3 (ozônio). O ozônio é instável quando comparado ao O_2 além de ser um agente oxidante mais forte que o O_2. A maioria das reações de O_2 leva à formação de óxidos, compostos nos quais o oxigênio está em seu estado de oxidação −2. Os óxidos solúveis de não metais costumam produzir soluções aquosas ácidas e são chamados de **anidridos ácidos** ou **óxidos ácidos**. Em contrapartida, os óxidos metálicos produzem soluções básicas e são denominados **anidridos básicos** ou **óxidos básicos**. Muitos óxidos metálicos insolúveis em água são dissolvidos em ácidos, acompanhados pela formação de H_2O. Os peróxidos contêm ligações O—O e oxigênio em seu estado de oxidação −1. Eles são instáveis e se decompõem em O_2 e óxidos. Em tais reações, os peróxidos são simultaneamente oxidados e reduzidos, um processo chamado **desproporcionamento**. Os superóxidos contêm o íon O_2^-, no qual o oxigênio está em seu estado de oxidação $-\frac{1}{2}$.

O enxofre é o mais importante dos outros elementos do grupo 6A, com várias formas alotrópicas; a mais estável a uma temperatura ambiente consiste em anéis S_8. O enxofre forma dois óxidos, SO_2 e SO_3, ambos importantes poluentes atmosféricos. O trióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfúrico, que representa o composto de enxofre mais importante e o reagente químico industrial mais produzido. O ácido sulfúrico é um ácido forte e um bom agente desidratante. O enxofre também forma vários oxiânions, incluindo os íons SO_3^{2-} (sulfito), SO_4^{2-} (sulfato) e $S_2O_3^{2-}$ (tiossulfato). O enxofre é encontrado em combinação com muitos metais como sulfeto, no qual o enxofre está em seu estado de oxidação −2. Esses compostos geralmente reagem com ácidos para formar sulfeto de hidrogênio (H_2S), que tem odor semelhante ao de um ovo podre.

NITROGÊNIO E OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 5A (SEÇÕES 22.7 E 22.8) O nitrogênio é encontrado na natureza como moléculas de N_2. Na forma molecular, é quimicamente muito estável em razão da forte ligação N≡N. O nitrogênio molecular pode ser convertido em amônia por meio do processo de Haber. Uma vez preparada, a amônia, por sua vez, pode ser convertida em uma diversidade de compostos que exibem estados de oxidação do nitrogênio que variam entre −3 e +5. A mais importante conversão industrial da amônia é o **processo de Ostwald**, pelo qual a amônia é oxidada a ácido nítrico (HNO_3).

O nitrogênio tem três óxidos importantes: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). O ácido nitroso (HNO_2) é um ácido fraco e a sua base conjugada é o íon nitrito (NO_2^-). Outro composto de nitrogênio importante é a hidrazina (N_2H_4).

O fósforo é o mais importante dos elementos restantes do grupo 5A, ocorrendo na natureza na forma de minerais fosfáticos. O fósforo tem vários alótropos, inclusive o fósforo branco, que consiste em tetraedros P_4. Na reação com halogênios, o fósforo forma os trialetos (PX_3) e os penta-haletos (PX_5). Esses compostos sofrem hidrólise para produzir um oxiácido de fósforo e HX.

O fósforo forma dois óxidos, P_4O_6 e P_4O_{10}. Seus ácidos correspondentes, o ácido fosforoso e o ácido fosfórico, sofrem reações de condensação quando são aquecidos. Os compostos de fósforo são importantes na bioquímica e como fertilizantes.

CARBONO E OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 4A (SEÇÕES 22.9 E 22.10) Os alótropos de carbono incluem diamante, grafite, fulereno, nanotubos de carbono e grafeno. As formas amorfas de carbono incluem **carvão** e **carbono negro**. O carbono forma dois óxidos comuns, CO e CO_2. As soluções aquosas de CO_2 produzem um ácido diprótico fraco, o ácido carbônico (H_2CO_3), que é o "ácido pai" dos sais hidrogenocarbonato e carbonato. Os compostos binários de carbono são chamados **carbetos**, que podem ser iônicos, intersticiais ou covalentes. O carbeto de cálcio (CaC_2) contém o íon acetileto (C_2^{2-}) que é fortemente básico e reage com a água para formar o gás acetileno.

Os outros elementos do grupo 4A mostram grande diversidade nas propriedades físicas e químicas. O silício, segundo elemento mais abundante, é um semicondutor. Ele reage com Cl_2 para formar $SiCl_4$, um líquido à temperatura ambiente, sendo uma reação usada para ajudar a purificar o silício de seus minerais nativos. O silício forma ligações Si—O fortes e ocorre em uma variedade de minerais silicatos. A sílica é SiO_2; de modo que os **silicatos** consistem em tetraedros de SiO_4, unidos por seus vértices para formar cadeias, camadas ou estruturas tridimensionais. O silicato tridimensional mais comum é o quartzo (SiO_2). O **vidro** é uma forma amorfa (não cristalina) de SiO_2. Os silicones contêm cadeias O—Si—O com grupos orgânicos ligados aos átomos de Si. Assim como ocorre com o silício, o germânio é um metaloide; e o estanho e o chumbo são metálicos.

BORO (SEÇÃO 22.11) O boro é o único elemento não metálico do grupo 3A, formando uma variedade de compostos com o hidrogênio, chamados boroidretos ou **boranos**. O diborano (B_2H_6) tem uma estrutura incomum com dois átomos de hidrogênio, que fazem uma ponte entre os dois átomos de boro. Os boranos reagem com o oxigênio para formar óxido bórico (B_2O_3), no qual o boro está em seu estado de oxidação +3. O óxido bórico é o anidrido do ácido bórico (H_3BO_3). O ácido bórico sofre facilmente reações de condensação.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Utilizar tendências periódicas para explicar as diferenças básicas entre os elementos de um grupo ou período (Seção 22.1).
- Explicar duas maneiras sobre como o primeiro elemento de um grupo difere de elementos subsequentes no grupo (Seção 22.1).
- Determinar configurações eletrônicas, números de oxidação e formas moleculares de elementos e compostos (seções 22.2 a 22.11).
- Conhecer as fontes dos não metais comuns, como são obtidos e utilizados (seções 22.2 a 22.11).
- Entender de que modo os ácidos fosfórico e fosforoso sofrem reações de condensação (Seção 22.8).
- Explicar como a ligação e as estruturas de silicatos estão relacionadas com as suas fórmulas e propriedades químicas (Seção 22.10).

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

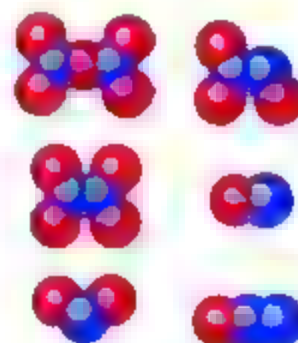
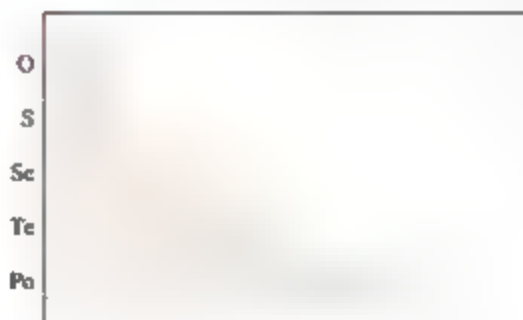
22.1 (a) Uma das seguintes estruturas é um composto estável; a outra não é. Identifique o composto estável e explique por que ele é estável. Explique por que o outro composto não é estável. (b) Qual é a geometria em torno dos átomos centrais do composto estável? [Seção 22.1]

$H_2C{=}CH_2$ $\qquad$ $H_2Si{=}SiH_2$

22.2 (a) Identifique o tipo de reação química representada pelo diagrama a seguir. (b) Atribua cargas adequadas às espécies em ambos os lados da equação. (c) Escreva a equação química da reação. [Seção 22.1]

22.3 Qual das seguintes espécies (pode haver mais do que uma) pode ter a estrutura mostrada a seguir: (a) XeF_4, (b) BrF_4^+, (c) SiF_4, (d) $TeCl_4$, (e) $HClO_4$? As cores não refletem as identidades dos átomos. [Seções 22.3, 22.4, 22.6 e 22.10]

22.4 Você tem duas garrafas de vidro, uma contendo oxigênio e a outra, nitrogênio. Como se pode determinar qual é qual? [Seções 22.5 e 22.7]

22.5 Escreva a fórmula molecular e a estrutura de Lewis para cada um dos seguintes óxidos de nitrogênio. [Seção 22.7]

22.6 Qual é a propriedade dos elementos do grupo 6A que pode estar representada no gráfico mostrado a seguir: (a) eletronegatividade, (b) primeira energia de ionização, (c) densidade, (d) entalpia da ligação simples X—X, (e) afinidade eletrônica? Explique sua resposta. [Seções 22.5 e 22.6]

22.7 Os raios atômico e iônico dos três primeiros elementos do grupo 6A são

(a) Explique por que os raios atômicos aumentam à medida que se move para baixo no grupo. (b) Explique por que os raios iônicos são maiores do que os raios atômicos. (c) Qual dos três ânions pode-se esperar que seja a base mais forte em água? Explique sua resposta. [Seções 22.5 e 22.6]

22.8 Qual é a propriedade dos elementos não metálicos da terceira fileira que pode ser a descrita a seguir: (a) primeira energia de ionização, (b) raio atômico, (c) eletronegatividade, (d) ponto de fusão, (e) entalpia da ligação simples X—X? Explique sua escolha e por que as outras opções não estariam corretas. [Seções 22.3, 22.4, 22.6, 22.8 e 22.10]

22.9 Qual dos seguintes compostos pode-se esperar que seja o mais reativo, e por quê? (Cada vértice nessas estruturas representa um grupo CH_2.) [Seção 22.8]

22.10 (a) Escreva as estruturas de Lewis para pelo menos quatro espécies que tenham a fórmula geral

$$[:X{\equiv}Y:]^{n}$$

em que X e Y podem ser iguais ou diferentes, e *n* pode ter um valor de +1 a −2. (b) Qual dos compostos deve ser a base de Brønsted mais forte? Explique sua resposta. [Seções 22.1, 22.7 e 22.9]

TENDÊNCIAS PERIÓDICAS E REAÇÕES QUÍMICAS (SEÇÃO 22.1)

22.11 Identifique cada um dos seguintes elementos como metal, não metal ou metaloide: (a) fósforo; (b) estrôncio; (c) manganês, (d) selênio; (e) sódio, (f) criptônio.

22.12 Identifique cada um dos seguintes elementos como metal, não metal ou metaloide. (a) gálio; (b) molibdênio; (c) telúrio; (d) arsênio; (e) xenônio; (f) rutênio.

22.13 Considere os elementos O, Ba, Co, Be, Br e Se. Selecione o elemento dessa lista que (a) é mais eletronegativo; (b) exibe um estado de oxidação máximo de +7; (c) perde um elétron mais facilmente; (d) forma ligações π mais facilmente; (e) é um metal de transição; (f) é um líquido a temperatura e pressão ambientes.

22.14 Considere os elementos Li, K, Cl, C, Ne e Ar. Selecione o elemento dessa lista que (a) é mais eletronegativo; (b) tem maior caráter metálico; (c) forma um íon positivo mais facilmente; (d) tem o menor raio atômico; (e) forma ligações π mais facilmente; (f) tem múltiplos alótropos.

22.15 Explique as seguintes observações: (a) O composto de fluoreto mais alto formado pelo nitrogênio é NF_3, enquanto o fósforo forma PF_5 facilmente. (b) Apesar de CO ser um composto conhecido, SiO não existe sob condições normais. (c) AsH_3 é um agente redutor mais forte que NH_3.

22.16 Explique as seguintes observações: (a) HNO_3 é um agente oxidante mais forte que H_3PO_4. (b) O silício pode formar um íon com seis átomos de flúor, SiF_6^{2-}, enquanto o carbono é capaz de ser ligado a um máximo de quatro, CF_4. (c) Existem três compostos formados por carbono e hidrogênio que contêm dois átomos de carbono cada (C_2H_2, C_2H_4 e C_2H_6), enquanto o silício forma apenas um composto semelhante (Si_2H_6).

22.17 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações.

(a) $NaOCH_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $CuO(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$

(c) $WO_3(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $NH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$

(e) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

22.18 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações.

(a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $C_3H_7OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$

(c) $MnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $AlP(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(e) $Na_2S(s) + HCl(aq) \longrightarrow$

HIDROGÊNIO, GASES NOBRES E HALOGÊNIOS (SEÇÕES 22.2, 22.3 E 22.4)

22.19 (a) Relacione os nomes e os símbolos químicos dos três isótopos do hidrogênio. (b) Liste os isótopos por ordem decrescente de abundância natural. (c) Qual isótopo do hidrogênio é radioativo? (d) Escreva a equação nuclear para o decaimento radioativo desse isótopo.

22.20 As propriedades físicas do H_2O são diferentes daquelas do D_2O? Explique sua resposta.

22.21 Cite uma razão por que o hidrogênio pode ser colocado junto com os elementos do grupo 1A da tabela periódica.

22.22 O que o hidrogênio tem em comum com os halogênios? Explique sua resposta.

22.23 Escreva uma equação balanceada para a preparação de H_2 usando: (a) Mg e um ácido; (b) carbono e vapor; (c) metano e vapor.

22.24 Liste (a) três meios comerciais de produção do H_2; (b) três usos industriais do H_2.

22.25 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações.

(a) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $Fe(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow$

(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow$

(d) $Na(l) + H_2(g) \longrightarrow$

(e) $PbO(s) + H_2(g) \longrightarrow$

22.26 Escreva equações balanceadas para cada uma das seguintes reações (algumas são similares às reações mostradas neste capítulo). (a) O alumínio metálico reage com ácidos para formar gás hidrogênio. (b) O vapor reage com magnésio metálico para produzir óxido de magnésio e hidrogênio. (c) O óxido de manganês(IV) é reduzido a óxido de manganês(II) por gás hidrogênio. (d) O hidreto de cálcio reage com água para gerar gás hidrogênio.

22.27 Identifique os seguintes hidretos como iônicos, metálicos ou moleculares: (a) BaH_2; (b) H_2Te; (c) $TiH_{1,7}$.

22.28 Identifique os seguintes hidretos como iônicos, metálicos ou moleculares: (a) B_2H_6; (b) RbH; (c) $Th_4H_{1,5}$.

22.29 Descreva duas características do hidrogênio que favorecem a sua utilização como uma fonte de energia geral em veículos.

22.30 A célula a combustível H_2/O_2 converte hidrogênio e oxigênio elementar em água, produzindo, teoricamente, 1,23 V. Qual é a forma mais sustentável de se obter hidrogênio para operar um grande número de células a combustível? Explique sua resposta.

22.31 Por que o xenônio forma compostos estáveis com flúor, mas não com argônio?

22.32 Um amigo diz que o "neon" em letreiros luminosos é um composto de neônio e alumínio. Ele pode estar certo? Explique sua resposta.

22.33 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do halogênio ou do átomo de gás nobre em cada um: (a) hipobromito de cálcio; (b) ácido brômico; (c) trióxido de xenônio; (d) íon perclorato; (e) ácido iodoso; (f) pentafluoreto de iodo.

22.34 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do halogênio ou do átomo de gás nobre em cada um: (a) íon clorato; (b) ácido iodídrico; (c) tricloreto de iodo; (d) hipoclorito de sódio; (e) ácido perclórico; (f) tetrafluoreto de xenônio.

22.35 Nomeie os seguintes compostos e atribua estados de oxidação aos halogênios presentes neles: (a) $Fe(ClO_3)_3$; (b) $HClO_2$; (c) XeF_6; (d) BrF_5; (e) $XeOF_4$; (f) HIO_3.

22.36 Nomeie os seguintes compostos: (a) $KClO_3$; (b) $Ca(IO_3)_2$; (c) $AlCl_3$; (d) $HBrO_3$; (e) H_5IO_6; (f) XeF_4.

22.37 Explique cada uma das seguintes observações: (a) uma temperatura ambiente, I_2 é um sólido, Br_2 é um líquido e Cl_2 e F_2 são gases. (b) F_2 não pode ser preparado por oxidação eletrolítica de soluções aquosas de F^-. (c) O ponto de ebulição do HF é bem mais alto do que os dos outros haletos de hidrogênio. (d) Os halogênios diminuem seu poder de oxidação na ordem $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

22.38 Explique as seguintes observações: (a) Para um dado estado de oxidação, o poder ácido do oxiácido em solução aquosa diminui na ordem cloro > bromo > iodo. (b) O ácido fluorídrico não pode ser guardado em garrafas de vidro.

(c) HI não pode ser preparado por tratamento de NaI com ácido sulfúrico. (d) O inter-halogênio ICl_3 é conhecido, mas $BrCl_3$ não é.

OXIGÊNIO E OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 6A (SEÇÕES 22.5 E 22.6)

22.39 Escreva equações balanceadas para cada uma das seguintes reações. **(a)** Quando o óxido de mercúrio(II) é aquecido, ele se decompõe para formar O_2 e mercúrio metálico. **(b)** Quando o nitrato de cobre(II) é aquecido intensamente, ele é decomposto para formar óxido de cobre(II), dióxido de nitrogênio e oxigênio. **(c)** O sulfeto de chumbo(II), PbS(*s*), reage com o ozônio para formar $PbSO_4(s)$ e $O_2(g)$. **(d)** Quando aquecido ao ar, ZnS(*s*) é convertido em ZnO. **(e)** O peróxido de potássio reage com $CO_2(g)$ para produzir carbonato de potássio e O_2. **(f)** O oxigênio é convertido em ozônio na atmosfera superior.

22.40 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:

(a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $Al_2O_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow$

(c) $Na_2O_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(d) $N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$

(e) $KO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(f) $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow$

22.41 Determine se cada um dos seguintes óxidos é ácido, básico, anfótero ou neutro: **(a)** NO_2; **(b)** CO_2; **(c)** Al_2O_3; **(d)** CaO.

22.42 Selecione o membro mais ácido de cada um dos seguintes pares: **(a)** Mn_2O_7 e MnO_2; **(b)** SnO e SnO_2; **(c)** SO_2 e SO_3; **(d)** SiO_2 e SO_2; **(e)** Ga_2O_3 e In_2O_3; **(f)** SO_2 e SeO_2.

22.43 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 6A em cada um: **(a)** ácido selenoso; **(b)** hidrogenossulfeto de potássio; **(c)** telureto de hidrogênio; **(d)** dissulfeto de carbono; **(e)** sulfato de cálcio; **(f)** sulfeto de cádmio; **(g)** telureto de zinco.

22.44 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 6A em cada um deles: **(a)** tetracloreto de enxofre; **(b)** trióxido de selênio; **(c)** tiossulfato de sódio; **(d)** sulfeto de hidrogênio; **(e)** ácido sulfuroso; **(f)** dióxido de enxofre; **(g)** telureto de mercúrio.

22.45 Em solução aquosa, o sulfeto de hidrogênio reduz **(a)** Fe^{3+} a Fe^{2+}; **(b)** Br_2 a Br^-; **(c)** MnO_4^- a Mn^{2+}; **(d)** HNO_3 a NO_2. Em todos os casos, sob condições apropriadas, o produto é o enxofre elementar. Escreva uma equação iônica simplificada balanceada para cada reação.

22.46 Uma solução aquosa de SO_2 reduz **(a)** $KMnO_4$ aquoso a $MnSO_4(aq)$; **(b)** $K_2Cr_2O_7$ aquoso ácido a Cr^{3+} aquoso; **(c)** $Hg_2(NO_3)_2$ a mercúrio metálico. Escreva equações balanceadas para essas reações.

22.47 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies e indique as respectivas estruturas: **(a)** SeO_3^{2-}; **(b)** S_2Cl_2; **(c)** ácido clorossulfônico, HSO_3Cl (o cloro está ligado ao enxofre).

22.48 O íon SF_5^- é formado quando $SF_4(g)$ reage com sais de fluoreto, contendo cátions grandes, como CsF(*s*). Desenhe a estrutura de Lewis para SF_4 e SF_5^-. Determine também a estrutura molecular de cada um.

22.49 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** O dióxido de enxofre reage com a água. **(b)** O sulfeto de zinco sólido reage com o ácido clorídrico. **(c)** O enxofre elementar reage com o íon sulfeto para formar o tiossulfato. **(d)** O trióxido de enxofre dissolve-se em ácido sulfúrico.

22.50 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações. (Talvez você deva supor um ou mais dos produtos da reação, mas será capaz de fazê-lo razoavelmente, com base no estudo deste capítulo.) **(a)** O seleneto de hidrogênio pode ser preparado pela reação de uma solução aquosa ácida em seleneto de alumínio. **(b)** O tiossulfato de sódio é usado para remover o excesso de Cl_2 de tecidos branqueados com cloro. O íon tiossulfato forma SO_4^{2-} e enxofre elementar, enquanto Cl_2 é reduzido a Cl^-.

NITROGÊNIO E OS OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 5A (SEÇÕES 22.7 E 22.8)

22.51 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do nitrogênio em cada um: **(a)** nitrito de sódio; **(b)** amônia; **(c)** óxido nitroso; **(d)** cianeto de sódio; **(e)** ácido nítrico; **(f)** dióxido de nitrogênio, **(g)** nitrogênio, **(h)** nitreto de boro.

22.52 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do nitrogênio em cada um. **(a)** óxido nítrico; **(b)** hidrazina; **(c)** cianeto de potássio; **(d)** nitrato de sódio; **(e)** cloreto de amônio; **(f)** nitrito de lítio.

22.53 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies, descreva suas geometrias e indique o estado de oxidação do nitrogênio: **(a)** HNO_2, **(b)** N_3^-, **(c)** $N_2H_5^+$; **(d)** NO_3^-.

22.54 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies, descreva suas geometrias e indique o estado de oxidação do nitrogênio: **(a)** NH^{4+}; **(b)** NO_2^-; **(c)** N_2O; **(d)** NO_2.

22.55 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:

(a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $NO(g) + O_2(g) \longrightarrow$
(c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow$
(e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow$

Quais delas são reações redox?

22.56 Escreva equações iônicas simplificadas para cada uma das seguintes reações. (a) O ácido nítrico diluído reage com zinco metálico para formar óxido nitroso. (b) O ácido nítrico concentrado reage com enxofre para formar dióxido de nitrogênio. (c) O ácido nítrico concentrado oxida dióxido de enxofre para formar óxido nítrico. (d) A hidrazina é queimada em excesso de gás flúor, formando NF_3. (e) A hidrazina reduz CrO_4^{2-} a $Cr(OH)_4^-$ em meio básico (a hidrazina é oxidada a N_2).

22.57 Escreva as semirreações completas balanceadas para (a) a oxidação de ácido nitroso para íon nitrato em solução ácida; (b) a oxidação de N_2 a N_2O em solução ácida.

22.58 Escreva as semirreações completas balanceadas para (a) a redução do íon nitrato a NO em solução ácida, (b) a oxidação de HNO_2 a NO_2 em solução ácida.

22.59 Escreva uma fórmula molecular para cada composto e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 5A em cada uma: (a) ácido fosforoso; (b) ácido pirofosfórico; (c) tricloreto de antimônio; (d) arseneto de magnésio; (e) pentóxido de fósforo; (f) fosfato de sódio.

22.60 Escreva uma fórmula química para cada composto e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 5A em cada uma: (a) íon fosfato; (b) ácido arsenoso; (c) sulfeto de antimônio(III); (d) di-hidrogenofosfato de cálcio; (e) fosfito de potássio; (f) arseneto de gálio.

22.61 Esclareça as seguintes observações. (a) o fósforo forma um pentacloreto, mas o nitrogênio não. (b) H_3PO_2 é um ácido monoprótico. (c) Sais fosfônio, como PH_4Cl, podem ser formados sob condições anidras, mas não podem ser preparados em solução aquosa. (d) O fósforo branco é extremamente reativo.

22.62 Esclareça as seguintes observações: (a) H_3PO_3 é um ácido diprótico. (b) O ácido nítrico é um ácido forte, enquanto o ácido fosfórico é fraco. (c) A rocha fosfática é ineficiente como fertilizante de fosfato. (d) O fósforo não existe em temperatura ambiente como moléculas diatômicas, mas o nitrogênio sim. (e) As soluções de Na_3PO_4 são bem básicas.

22.63 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) preparação do fósforo branco a partir de fosfato de cálcio; (b) hidrólise de PBr_3; (c) redução de PBr_3 para P_4, na fase gasosa, usando H_2.

22.64 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) hidrólise de PCl_5; (b) desidratação do ácido fosfórico (também chamado ácido ortofosfórico) para formar ácido pirofosfórico; (c) reação de P_4O_{10} com água.

CARBONO, OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO 4A E BORO (SEÇÕES 22.9, 22.10 E 22.11)

22.65 Liste as fórmulas químicas para (a) cianeto de hidrogênio, (b) níquel tetracarbonilo, (c) bicarbonato de bário, (d) acetileto de cálcio, (e) carbonato de potássio.

22.66 Liste as fórmulas químicas para (a) ácido carbônico; (b) cianeto de sódio; (c) hidrogenocarbonato de potássio; (d) acetileno; (e) ferro pentacarbonilo.

22.67 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:

(a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $BaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(c) $C_2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$
(d) $CS_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$
(e) $Ca(CN)_2(s) + HBr(aq) \longrightarrow$

22.68 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:

(a) $CO_2(g) + OH^-(aq) \longrightarrow$
(b) $NaHCO_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow$
(c) $CaO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
(d) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$
(e) $CuO(s) + CO(g) \longrightarrow$

22.69 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações. (a) O cianeto de hidrogênio é preparado comercialmente pela passagem da mistura de metano, amônia e ar por um catalisador a 800 °C. A água é um subproduto da reação. (b) O bicarbonato de sódio reage com ácidos para produzir gás dióxido de carbono. (c) Quando o carbonato de bário reage ao ar com dióxido de enxofre, são formados sulfato de bário e dióxido de carbono.

22.70 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) A queima do magnésio metálico em uma atmosfera de dióxido de carbono reduz CO_2 a carbono. (b) Na fotossíntese, a energia solar é usada para produzir glicose ($C_6H_{12}O_6$) e O_2 a partir do dióxido de carbono e água. (c) Quando os sais de carbonato se dissolvem em água, eles produzem soluções básicas.

22.71 Escreva as fórmulas para os seguintes compostos, e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 4A ou do boro em cada um: (a) ácido

bórico; **(b)** tetrabrometo de silício; **(c)** cloreto de chumbo(II); **(d)** tetraborato de sódio decaidratado (bórax); **(e)** óxido bórico; **(f)** dióxido de germânio.

22.72 Escreva as fórmulas para os seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 4A ou do boro em cada um: **(a)** dióxido de silício; **(b)** tetracloreto de germânio; **(c)** boroidreto de sódio; **(d)** cloreto estanoso; **(e)** diborano; **(f)** tricloreto de boro.

22.73 Selecione o membro do grupo 4A que melhor se encaixa em cada uma das seguintes descrições: **(a)** tem a menor primeira energia de ionização, **(b)** é encontrado em estados de oxidação, variando entre −4 e +4, **(c)** é o mais abundante na crosta terrestre.

22.74 Selecione o membro do grupo 4A que melhor se encaixa em cada uma das seguintes descrições: **(a)** forma cadeias de maior extensão; **(b)** forma o óxido mais básico; **(c)** é um metaloide que pode formar íons 2+.

22.75 **(a)** Qual é a geometria característica ao redor do silício em todos os minerais silicatos? **(b)** O ácido metassilícico tem a fórmula empírica H_2SiO_3. Qual das estruturas mostradas na Figura 22.3 pode-se esperar que o ácido metassilícico tenha?

22.76 Especule por que o carbono forma carbonato em vez de similares ao silicato.

22.77 **(a)** Determine o número de íons cálcio na fórmula química do mineral hardistonita, $Ca_xZn(Si_2O_7)$. **(b)** Determine o número de íons hidróxido na fórmula química do mineral pirofilita, $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_x$.

22.78 **(a)** Determine o número de íons sódio na fórmula química da albita, $Na_xAlSi_3O_8$. **(b)** Determine o número de íons hidróxido na fórmula química da tremolita $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_x$.

22.79 **(a)** De que modo a estrutura do diborano (B_2H_6) difere da estrutura do etano (C_2H_6)? **(b)** Explique por que o diborano adota aquela geometria. **(c)** Qual é a importância da afirmativa de que os átomos de hidrogênio no diborano são descritos como "hidrídicos"?

22.80 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** O diborano reage com água para formar ácido bórico e hidrogênio molecular. **(b)** Quando aquecido, o ácido bórico sofre uma reação de condensação para formar ácido tetrabórico. **(c)** Óxido de boro se dissolve em água para produzir uma solução de ácido bórico.

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

22.81 Indique se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa **(a)** $H_2(g)$ e $D_2(g)$ são formas alotrópicas do hidrogênio. **(b)** ClF_3 é um composto inter-halogênio. **(c)** $MgO(s)$ é um anidrido de ácido. **(d)** $SO_2(g)$ é um anidrido de ácido. **(e)** $2\,H_3PO_4(l) \longrightarrow H_4P_2O_7(l) + H_2O(g)$ é um exemplo de uma reação e condensação. **(f)** O trítio é um isótopo do elemento hidrogênio. **(g)** $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$ é um exemplo de reação de desproporcionamento.

22.82 Apesar de os íons ClO_4^- e IO_4^- serem conhecidos há muito tempo, BrO_4^- foi sintetizado somente em 1965. A síntese do íon ocorreu pela oxidação do íon bromato com difluoreto de xenônio, produzindo xenônio, ácido fluorídrico e o íon perbromato. **(a)** Escreva a equação balanceada para essa reação. **(b)** Quais são os estados de oxidação do Br nas suas espécies nessa reação?

22.83 Escreva uma equação balanceada para a reação de cada um dos seguintes compostos com água: **(a)** $SO_2(g)$; **(b)** $Cl_2O_7(g)$; **(c)** $Na_2O_2(s)$; **(d)** $BaC_2(s)$; **(e)** $RbO_2(s)$; **(f)** $Mg_3N_2(s)$; **(g)** $NaH(s)$.

22.84 Qual é o anidrido para cada um dos seguintes ácidos: **(a)** H_2SO_4, **(b)** $HClO_3$; **(c)** HNO_2; **(d)** H_2CO_3; **(e)** H_3PO_4?

22.85 O peróxido de hidrogênio é capaz de oxidar **(a)** hidrazina a N_2 e H_2O, **(b)** SO_2 a SO_4^{2-}; **(c)** NO_2^- a NO_3^-; **(d)** $H_2S(g)$ a $S(s)$; **(e)** Fe^{2+} a Fe^{3+}. Escreva uma equação iônica simplificada balanceada para cada uma dessas reações redox.

22.86 Explique por que SO_2 pode ser usado como agente redutor, mas SO_3 não.

22.87 Uma indústria de ácido sulfúrico produz certa quantidade considerável de calor. Esse calor é usado para gerar eletricidade, ajudando a reduzir os custos operacionais. A síntese de H_2SO_4 consiste em três processos químicos principais: (1) oxidação de S a SO_2; (2) oxidação de SO_2 a SO_3; (3) dissolução de SO_3 em H_2SO_4 e sua reação com água para formar H_2SO_4. Se o terceiro processo produz 130 kJ/mol, quanto calor é produzido na preparação de um mol de H_2SO_4 a partir de um mol de S? Quanto calor é produzido na preparação de uma tonelada de H_2SO_4?

22.88 **(a)** Qual é o estado de oxidação do P no PO_4^{3-} e do N no NO_3^-? **(b)** Por que N não forma um íon NO_4^{3-} estável semelhante a P?

22.89 **(a)** As moléculas de P_4, P_4O_6 e P_4O_{10} têm uma característica estrutural comum de quatro átomos de P, dispostos em um tetraedro (figuras 22.27 e

22.28). Isso significa que a ligação entre os átomos de P é igual em todos esses casos? Explique sua resposta. (b) O trimetafosfato de sódio ($Na_3P_3O_9$) e o tetrametafosfato de sódio ($Na_4P_4O_{12}$) são utilizados como agentes de amaciamento de água. Eles contêm íons cíclicos $P_3O_9^{3-}$ e $P_4O_{12}^{4-}$, respectivamente. Proponha estruturas razoáveis para esses íons.

22.90 O germânio ultrapuro, assim como o silício, é usado em semicondutores. O germânio de pureza "normal" é preparado pela redução em alta temperatura de GeO_2 com carbono. O Ge é convertido em $GeCl_4$ pelo tratamento com Cl_2 e, então, purificado por destilação; $GeCl_4$ é hidrolisado em água em GeO_2 e reduzido à forma elementar com H_2. Depois, o elemento é refinado por zona. Escreva uma equação química balanceada para cada uma das transformações químicas ao longo da formação do Ge ultrapuro a partir de GeO_2.

22.91 (a) Determine a carga do íon aluminossilicato cuja composição é $AlSi_3O_{10}$. (b) Com base na Figura 22.33, proponha uma descrição razoável da estrutura desse aluminossilicato.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

[22.92] (a) Quantos gramas de H_2 podem ser armazenados em 100,0 kg da liga de FeTi se é formado o hidreto $FeTiH_2$? (b) Qual volume essa quantidade de H_2 ocupa nas CPTP? (c) Quanta energia poderia ser produzida se essa quantidade de hidrogênio fosse queimada no ar para produzir água em estado líquido?

[22.93] Com base nos dados termoquímicos da Tabela 22.1 e do Apêndice C, calcule as entalpias médias da ligação Xe—F em XeF_2, XeF_4 e XeF_6, respectivamente. Qual é a importância da tendência nessas grandezas?

22.94 O gás hidrogênio tem valor de combustão mais alto do que o gás natural com base na massa, mas não com base no volume. Assim, o hidrogênio não compete com o gás natural como um combustível transportado a longas distâncias por oleodutos. Calcule o calor de combustão do H_2 e do CH_4 (o principal componente do gás natural) (a) por mol de cada; (b) por grama de cada; (c) por metro cúbico de cada nas CPTP. Suponha $H_2O(l)$ como um produto.

22.95 Usando $\Delta G°_f$ para o ozônio do Apêndice C, calcule a constante de equilíbrio para a Equação 22.24 a 298 K, assumindo que não há entrada de energia elétrica.

22.96 A solubilidade do Cl_2 em 100 g de água nas CPTP é 310 cm³. Suponha que essa quantidade de Cl_2 seja dissolvida e equilibrada como segue:

$$Cl_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons Cl^-(aq) + HClO(aq) + H^+(aq)$$

(a) Se a constante de equilíbrio para essa reação for $4{,}7 \times 10^{-4}$, calcule a concentração no equilíbrio de HClO formada. (b) Qual é o pH da solução?

[22.97] Quando o perclorato de amônio é decomposto termicamente, os produtos da reação são $N_2(g)$, $O_2(g)$, $H_2O(g)$, e $HCl(g)$. (a) Escreva uma equação balanceada para a reação. (*Dica*: pode ser mais fácil usar coeficientes fracionados para os produtos.) (b) Calcule a variação de entalpia da reação por mol de NH_4ClO_4. A entalpia padrão de formação $NH_4ClO_4(s)$ é −295,8 kJ. (c) Quando $NH_4ClO_4(s)$ é empregado em foguetes de propulsão por combustível sólido, está preenchido com alumínio em pó. Considerando a elevada temperatura necessária para a decomposição do $NH_4ClO_4(s)$ e os produtos da reação, qual é o papel desempenhado pelo alumínio? (d) Calcule o volume de todos os gases que seriam produzidos nas CPTP, assumindo a reação completa de uma libra (aproximadamente 0,454 kg) de perclorato de amônio.

22.98 O oxigênio dissolvido presente em qualquer caldeira de vapor sob alta temperatura e pressurização pode ser extremamente corrosivo às partes metálicas. A hidrazina, que se mistura completamente em água, pode ser adicionada para remover o oxigênio reagindo-o para formar nitrogênio e água. (a) Escreva a equação balanceada para a reação entre a hidrazina gasosa e o oxigênio. (b) Calcule a variação de entalpia que acompanha essa reação. (c) O oxigênio no ar se dissolve em água em uma extensão de 9,1 ppm a 20 °C no nível do mar. Quantos gramas de hidrazina são necessários para reagir com todo o oxigênio em $3{,}0 \times 10^4$ L (o volume de uma piscina pequena) sob essas condições?

22.99 Um método proposto para a remoção de SO_2 dos gases das chaminés das usinas de energia envolve a reação com H_2S aquoso, produzindo enxofre elementar. (a) Escreva uma equação química balanceada para a reação. (b) Que volume de H_2S a 27 °C e 760 torr seria necessário para remover SO_2 formado pela queima de 2,0 toneladas de carvão contendo 3,5% S em massa? (c) Qual massa de enxofre elementar é produzida? Suponha que todas as reações sejam 100% eficientes.

22.100 A concentração máxima permitida de $H_2S(g)$ no ar é de 20 mg por quilograma de ar (20 ppm em massa). Quantos gramas de FeS seriam necessários para reagir com o ácido clorídrico e produzir essa concentração a 1,00 atm e 25 °C em um cômodo medindo 12 pés × 2 pés × 8 pés? (Sob essas condições, a massa molar média de ar é 29,0 g/mol.)

22.101 Os calores de formação padrão de $H_2O(g)$, $H_2S(g)$, $H_2Se(g)$ e $H_2Te(g)$ são −241,8, −20,17, +29,7 e +99,6 kJ/mol, respectivamente. As entalpias necessárias para converter os elementos em seus estados padrão para 1 mol de átomos gasosos são 248, 277, 227 e 197 kJ/mol de átomos para O, S, Se e Te, respectivamente. A entalpia para dissociação de H_2 é 436 kJ/mol. Calcule as entalpias de ligação médias de H—O, H—S, H—Se e H—Te, e comente sobre suas tendências.

22.102 O silicato de manganês tem a fórmula empírica MnSi e funde-se a 1.280 °C. É insolúvel em água, mas se dissolve em solução aquosa de HF. **(a)** Que tipo de composto pode-se esperar que o MnSi seja: metálico, molecular, rede covalente ou iônico? **(b)** Escreva uma provável equação química balanceada para a reação do MnSi com HF aquoso concentrado.

[22.103] Os químicos tentaram por muito tempo criar compostos moleculares com ligações duplas silício—silício; eles finalmente conseguiram em 1981. O segredo é ter grupos R grandes e volumosos nos átomos de silício para fazer compostos $R_2Si{=}SiR_2$. Que experiências você poderia realizar para provar que um novo composto tem uma ligação dupla silício—silício em vez de uma ligação simples silício—silício?

22.104 A hidrazina tem sido empregada como um agente redutor para metais. Com base nos potenciais padrão de redução, determine se os seguintes metais podem ser reduzidos ao estado metálico pela hidrazina sob condições padrão em solução ácida: **(a)** Fe^{2+}; **(b)** Sn^{2+}; **(c)** Cu^{2+}; **(d)** Ag^+; **(e)** Cr^{3+}, **(f)** Co^{3+}.

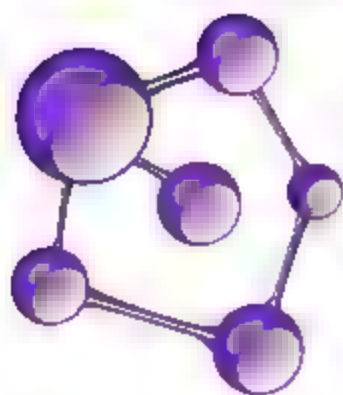
22.105 Tanto a dimetil-hidrazina, $(CH_3)_2NNH_2$, quanto a metil-hidrazina, CH_3NHNH_2, têm sido usadas como combustível de foguetes. Quando o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) é usado como oxidante, os produtos são H_2O, CO_2 e N_2. Se a propulsão do foguete depende do volume que é produzido, qual dos substitutos da hidrazina produz maior propulsão por grama de massa total da mistura oxidante mais combustível? [Suponha que ambos os combustíveis gerem a mesma temperatura e que $H_2O(g)$ seja formada.]

22.106 O carbono forma um óxido incomum e instável de fórmula C_3O_2, chamado de subóxido de carbono. O subóxido de carbono é preparado usando o P_2O_5 para desidratar o ácido dicarboxílico, chamado ácido malônico, o qual tem a fórmula HOOC—CH_2—COOH. **(a)** Escreva uma reação balanceada para a produção do subóxido de carbono a partir do ácido malônico. **(b)** Quantos gramas de subóxido de carbono poderiam ser preparados com 20,00 g de ácido malônico? **(c)** Sugira uma estrutura de Lewis para C_3O_2. [*Dica:* a estrutura de Lewis do ácido malônico sugere quais átomos estão conectados a outros átomos.] **(d)** Com base nas informações da Tabela 8.5, determine os comprimentos de ligação de C—C e C—O em C_3O_2. **(e)** Faça um esboço da estrutura de Lewis de um produto que poderia resultar da adição de 2 mols de H_2 para 1 mol de C_3O_2.

22.107 A borazina, $(BH)_3(NH)_3$, é uma substância análoga do C_6H_6, o benzeno. Pode ser preparada pela reação de diborano com amoníaco, sendo o hidrogênio o outro produto; ou a partir de boroidreto de lítio e cloreto de amônio, sendo o cloreto de lítio e o hidrogênio os outros produtos. **(a)** Escreva as equações químicas balanceadas para a produção de borazina, utilizando ambos os métodos sintéticos. **(b)** Desenhe a estrutura de Lewis da borazina. **(c)** Quantos gramas de borazina podem ser preparados a partir de 2,00 L de amônia nas CPTP, assumindo que o diborano está em excesso?

ELABORE UM EXPERIMENTO

São fornecidas amostras de cinco substâncias. A uma temperatura ambiente, três delas são gases incolores, uma é um líquido incolor e a outra é um sólido branco. Sabe-se que as substâncias são NF_3, PF_3, PCl_3, PF_5 e PCl_5. Vamos elaborar experimentos para determinar qual substância é qual, aplicando conceitos apresentados neste capítulo e nos anteriores.

(a) Ao supor que você não tenha acesso nem à internet nem a um manual de química (como quando você faz exames!), elabore experiências que lhe permitam identificar as substâncias. **(b)** O que você faria de forma diferente se tivesse acesso à internet? **(c)** Qual das substâncias poderia sofrer reação para adicionar mais átomos em torno do átomo central? Que tipos de reação você poderia escolher para testar essa hipótese? **(d)** Com base no que você sabe sobre as forças intermoleculares, qual das substâncias deve ser o sólido?

METAIS DE TRANSIÇÃO E QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

As cores do mundo em que vivemos são belas, mas, para um químico, elas são também informativas — ajudam a compreender a estrutura e a ligação nas substâncias. Os compostos de metais de transição constituem um grupo importante de substâncias coloridas. Algumas delas são usadas em pigmentos de tintas, outras colorem vidro e pedras preciosas. O uso de cores verdes, amarelas e

azuis vibrantes nas pinturas de impressionistas como Monet, Cézanne e Van Gogh foi possível por causa do desenvolvimento de pigmentos sintéticos na década de 1800. Três desses pigmentos utilizados em larga escala pelos impressionistas eram o azul cobalto, $CoAl_2O_4$, o amarelo cromo, $PbCrO_4$, e o verde-esmeralda, $Cu_4(CH_3COO)_2(AsO_2)_6$. Em cada caso, a presença de um íon de metal de transição é diretamente responsável pela cor do pigmento — Co^{2+} no azul cobalto, Cr^{6+} no amarelo cromo e Cu^{2+} no verde-esmeralda.

A cor de um composto de metal de transição depende não só do íon de metal de transição, mas também da identidade e da geometria dos íons e/ou das moléculas circundantes. Para avaliar a importância da vizinhança do íon metálico, pense nas cores dos minerais azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, e malaquita, $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ (**Figura 23.1**). Ambos os minerais contêm íons Cu^{2+} circundados por íons carbonato e hidróxido, mas diferenças sutis nas vizinhanças do íon Cu^{2+} levam às diferentes cores desses dois minerais. Neste capítulo, vamos saber por que os compostos de metais de transição são coloridos e como as mudanças na identidade e na vizinhança do íon de metal resultam em alterações de cor

Os metais de transição e seus compostos têm importância muito maior do que simplesmente suas cores. Eles são utilizados, por exemplo, como catalisadores e ímãs além de desempenham um papel fundamental na biologia.

Em capítulos anteriores, vimos que os íons metálicos podem funcionar como ácidos de Lewis, formando ligações covalentes com moléculas e com íons que atuam como bases de Lewis. (Seção 16.11) Encontramos muitos íons e compostos que resultam dessas interações, como $[Ag(NH_3)_2]^+$, na Seção 17.5, e a hemoglobina, na Seção 13.6. Neste capítulo, vamos nos concentrar na rica e importante química associada a essas estruturas complexas de íons metálicos circundados por moléculas e íons. Compostos metálicos desse tipo são chamados de *compostos de coordenação*, e o ramo da química que os estuda é denominado de *química de coordenação*.

O QUE VEREMOS

23.1 | Metais de transição Examinaremos as propriedades físicas, configurações eletrônicas, estados de oxidação e propriedades magnéticas dos *metais de transição*.

23.2 | Complexos de metais de transição Apresentaremos os conceitos de *complexos metálicos* e *ligantes*, além de fornecer um breve histórico do desenvolvimento da *química de coordenação*.

23.3 | Ligantes mais comuns na química de coordenação Estudaremos algumas das geometrias mais comuns adotadas pelos complexos de coordenação e como as geometrias se relacionam com os *números de coordenação*.

23.4 | Nomenclatura e isomeria na química de coordenação Apresentaremos a nomenclatura usada para os compostos de coordenação. Veremos que os compostos de coordenação exibem *isomerismo*, em que dois compostos têm a mesma composição, mas diferentes estruturas. Analisaremos dois tipos: *isômeros estruturais* e *estereoisômeros*.

23.5 | Cor e magnetismo na química de coordenação Abordaremos as noções de cor e magnetismo nos compostos de coordenação, enfatizando a porção visível do espectro eletromagnético e a noção de *cores complementares*. Veremos que muitos complexos de metais de transição são paramagnéticos porque apresentam elétrons desemparelhados.

23.6 | Teoria do campo cristalino Examinaremos como a *teoria do campo cristalino* nos permite explicar algumas das interessantes propriedades espectrais e magnéticas dos compostos de coordenação.

O LAGO DAS NINFEIAS, pintado por Claude Monet em 1899

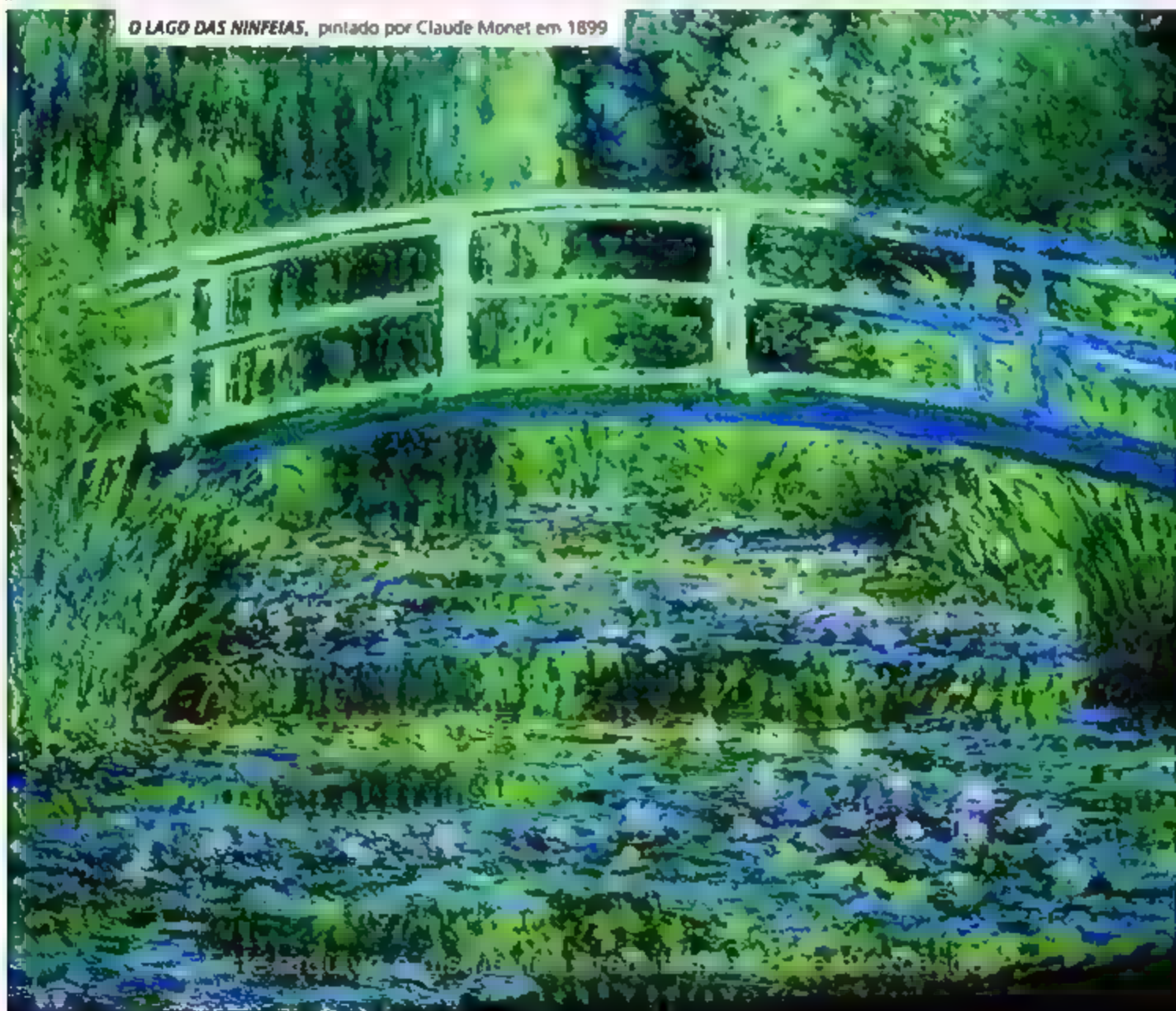
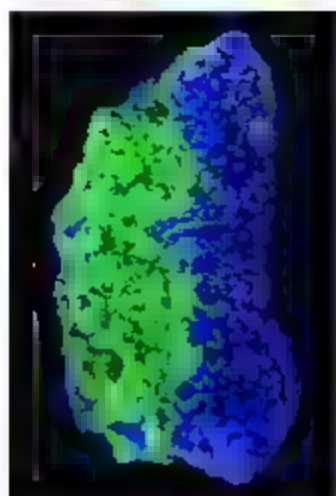



Figura 23.1 Cristais de azurita azul e malaquita verde. Essas pedras semipreciosas eram trituradas e usadas como pigmentos na Idade Média e no período do Renascimento, mas esses pigmentos acabaram substituídos por pigmentos azuis e verdes que possuem maior estabilidade química.

Tabela 23.1 Principais fontes de minerais em alguns metais de transição.

Metal	Mineral	Composição do mineral
Cromo	Cromita	$FeCr_2O_4$
Cobalto	Cobaltita	$CoAsS$
Cobre	Calcocita	Cu_2S
	Calcopirita	$CuFeS_2$
	Malaquita	$CuCO_3(OH)_2$
Ferro	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Manganês	Pirolusita	MnO_2
Mercúrio	Cinábrio	HgS
Molibdênio	Molibdenita	MoS_2
Titânio	Rutilo	TiO_2
	Ilmenita	$FeTiO_3$
Zinco	Esfalerita	ZnS

23.1 | METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição localizam-se na parte da tabela periódica em que, à medida que nos deslocamos da esquerda para a direita em um período, os orbitais *d* são preenchidos (**Figura 23.2**). ∞ (Seção 6.8)

Com algumas exceções (por exemplo, ouro e platina), os elementos metálicos são encontrados na natureza na forma de compostos inorgânicos sólidos chamados **minerais**. Na **Tabela 23.1** observe que os minerais são identificados pelos nomes comuns em vez de seus nomes químicos.

A maioria dos metais de transição em minerais tem estados de oxidação que variam de +1 a +4. Para obter o metal puro a partir de um mineral, devem ser realizados vários processos químicos, de modo a reduzir o metal ao estado de oxidação 0. A **metalurgia** é a ciência e a tecnologia de extração de metais a partir de suas fontes naturais e de sua preparação para uso prático. Em geral, envolve várias etapas: (1) mineração, isto é, extrair *minério* relevante (uma mistura de minerais) do solo; (2) concentração do minério ou outra forma de prepará-lo para tratamento posterior; (3) redução do minério a fim de obter o metal livre; (4) purificação do metal; e (5) mistura do metal com outros elementos para modificar suas propriedades. Este último processo produz uma *liga*, que é um material metálico composto de dois ou mais elementos. ∞ (Seção 12.3)

Figura 23.2 Posição dos metais de transição na tabela periódica. São os grupos B nos períodos 4, 5 e 6. Os metais de transição radioativos de vida curta do período 7 não são mostrados.

PROPRIEDADES FÍSICAS

Algumas propriedades físicas dos metais de transição do quarto período estão listadas na **Tabela 23.2**. As propriedades dos metais de transição mais pesados variam de maneiras similares ao longo do quinto e do sexto períodos.

A **Figura 23.3** mostra o raio atômico observado nas estruturas metálicas de empacotamento denso em função do número do grupo.* As tendências observadas no gráfico são o resultado de duas forças contrárias. Por um lado, um aumento na carga nuclear efetiva favorece uma diminuição do raio ao seguirmos da esquerda para a direita ao longo de cada período. ∞ (Seção 7.2) Por outro lado, a força de ligação metálica aumenta até atingirmos o meio de cada período e, em seguida, diminui à medida que preenchemos os orbitais antiligantes. ∞ (Seção 12.4) De modo geral, uma ligação se encurta à medida que fica mais forte. ∞ (Seção 8.8) Para os grupos

* Note-se que os raios definidos desse modo, comumente chamados de raios metálicos, diferem um pouco dos raios atômicos definidos na Seção 7.3

Tabela 23.2 Propriedades dos metais de transição do quarto período.

Grupo	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Configuração eletrônica do estado fundamental	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Raio metálico (Å)	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37
Densidade (g/cm^3)	3,0	4,5	6,1	7,9	7,2	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1
Ponto de fusão (°C)	1 541	1 660	1 917	1 857	1 244	1 537	1 494	1 455	1.084	420
Estrutura cristalina[a]	hcp	hcp	bcc	bcc	[b]	bcc	hcp	fcc	fcc	hcp

[a]As abreviaturas para as estruturas cristalinas são hcp = *hexagonal close packed* (empacotamento denso hexagonal), fcc = *face centered cubic* (rede cristalina cúbica de face centrada), bcc = *body centered cubic* (rede cristalina cúbica de corpo centrado). (Seção 12.3)
[b]O manganês tem estrutura cristalina mais complexa.

de 3B a 6B, esses dois efeitos trabalham em cooperação, e o resultado é uma redução acentuada no raio. Nos elementos à direita do grupo 6B, os dois efeitos contrapõem-se, levando a um aumento no raio.

Reflita

Qual elemento tem o maior raio atômico de ligação: Sc, Fe ou Au?

De modo geral, os raios atômicos aumentam à medida que descemos em um dado grupo na tabela periódica por causa do aumento do número quântico principal dos elétrons do nível de valência. (Seção 7.3) Entretanto, nota-se na Figura 23.2 que, ao passarmos os elementos do grupo 3, os elementos de transição do quinto e sexto períodos em um dado grupo têm praticamente os mesmos raios. No grupo 5B, por exemplo, o tântalo no sexto período tem quase o mesmo raio do nióbio. Esse efeito interessante e importante tem origem na série dos lantanídeos, os elementos

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

A variação no raio dos metais de transição segue a mesma tendência que a carga nuclear efetiva ao seguirmos da esquerda para a direita na tabela periódica?

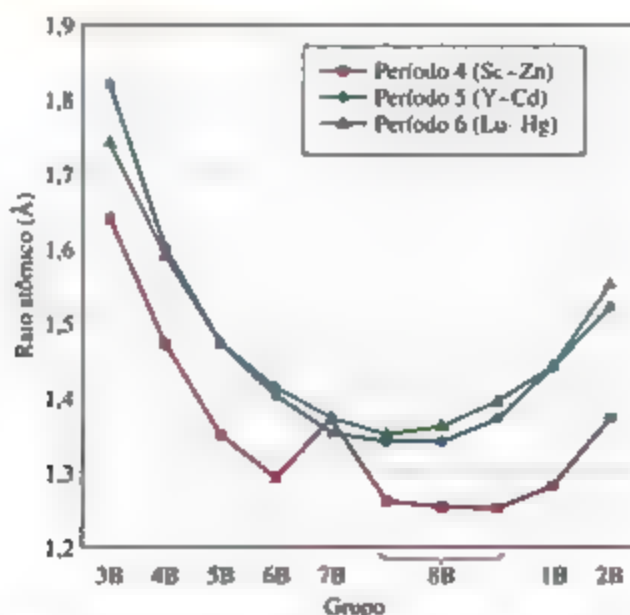



Figura 23.3 Raios de metais de transição em função do número do grupo.

com números atômicos de 57 até 70. O preenchimento dos orbitais 4*f* nos elementos lantanídeos ∞∞ (Figura 6.31) provoca um aumento constante na carga nuclear efetiva, levando a uma redução no tamanho, chamada de **contração lantanídica**. Ela apenas compensa o aumento que esperaríamos à medida que nos deslocamos dos metais de transição do quinto para o sexto período. Assim, os metais de transição do quinto e do sexto períodos em cada grupo têm aproximadamente o mesmo raio e propriedades químicas semelhantes. Por exemplo, as propriedades químicas dos metais do grupo 4B, zircônio (quinto período) e háfnio (sexto período), são extraordinariamente similares. Eles sempre se apresentam juntos na natureza e são muito difíceis de separar.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS E ESTADOS DE OXIDAÇÃO

Os metais de transição devem suas localizações na tabela periódica ao preenchimento dos subníveis *d*, como vimos na Figura 6.31. Muitas das propriedades químicas e físicas dos metais de transição resultam das características únicas dos orbitais *d*. Para um dado átomo de metal de transição, os orbitais de valência $(n-1)d$ são menores do que os correspondentes *ns* e *np*. Em termos da mecânica quântica, as funções de onda de um orbital $(n-1)d$ decaem mais rapidamente à medida que nos afastamos do núcleo do que as funções de onda de orbitais *ns* e *np*. Essa característica dos orbitais *d* limita sua interação com orbitais em átomos vizinhos, mas não a ponto de serem insensíveis aos átomos circundantes. Como resultado, os elétrons nesses orbitais às vezes se comportam como elétrons de valência e às vezes como elétrons do caroço. Os detalhes dependem da localização na tabela periódica e da vizinhança do átomo.

Quando esses metais são oxidados, *perdem elétrons mais externos de seu subnível s antes de perder os elétrons do subnível d.* ∞∞ (Seção 7.4) Por exemplo, a configuração eletrônica do Fe é $[Ar]3d^6 4s^2$, enquanto a do Fe^{2+} é $[Ar]3d^6$. A formação do Fe^{3+} resulta da perda de um elétron 3*d*, fornecendo $[Ar]3d^5$. A maioria dos íons dos metais de transição contém subníveis *d* parcialmente ocupados, que são responsáveis em parte por três características:

1. Os metais de transição normalmente exibem mais de um estado de oxidação estável.
2. A maioria dos compostos de metais de transição é colorida, como mostra a **Figura 23.4**.
3. Os metais de transição e seus compostos frequentemente apresentam propriedades magnéticas.

A **Figura 23.5** mostra os estados de oxidação diferentes de zero que são comuns aos elementos de transição do quarto período. O estado de oxidação +2, que é comum para a maioria dos metais de transição, deve-se à

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Em qual íon de metal de transição deste grupo os orbitais 3*d* são completamente preenchidos?

Figura 23.4 Soluções aquosas de íons de metais de transição. Da esquerda para a direita, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}. Em todos os casos, o contraíon é o nitrato.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Para qual dos íons mostrados nesta figura os orbitais 4*s* estão vazios? Para quais íons os orbitais 3*d* estão vazios?

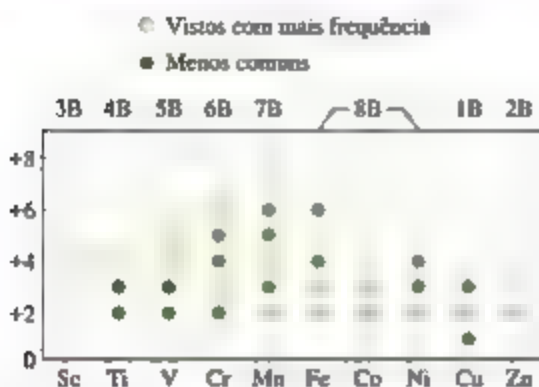



Figura 23.5 Estados de oxidação diferentes de zero para os metais de transição do quarto período.

perda de seus dois elétrons 4*s* mais externos. Esse estado de oxidação é encontrado para todos esses elementos exceto Sc, no qual o íon 3+ com configuração [Ar] é particularmente estável.

Os estados de oxidação acima de +2 devem-se às perdas sucessivas dos elétrons 3*d*. Do Sc ao Mn, o estado de oxidação máximo aumenta de +3 para +7, igualando em cada caso o número total dos elétrons 4*s* mais 3*d* no átomo. Portanto, o manganês tem estado de oxidação máximo de 2 + 5 = +7. À medida que seguimos para a direita, ultrapassando o Mn na Figura 23.5, o estado de oxidação máximo diminui. Essa redução deve-se em parte pelo aumento da atração dos elétrons no orbital *d* pelo núcleo à medida que nos deslocamos da esquerda para a direita na tabela periódica. Em outras palavras, os elétrons *d* de cada período se aproximam cada vez mais do núcleo à medida que o número atômico aumenta. Quando se chega ao zinco, não é possível remover elétrons dos orbitais 3*d* por meio de oxidação química.

Nos metais de transição do quinto e do sexto períodos, o aumento no tamanho dos orbitais 4*d* e 5*d* faz com que seja possível atingir estados de oxidação máximos até +8, que é o caso em RuO_4 e OsO_4. De modo geral, os estados de oxidação máximos são observados apenas quando os metais se combinam com os elementos mais eletronegativos, especialmente O, F e, em alguns casos, Cl.

Reflita

Por que não existe o Ti^{5+}?

MAGNETISMO

Um elétron possui um *spin* que lhe confere um *momento magnético*, uma propriedade que faz com que ele se comporte como um minúsculo ímã. Em um sólido *diamagnético*, em que todos os elétrons no sólido estão emparelhados, os elétrons com *spins* opostos cancelam-se. ∞∞ (Seção 9.8) Normalmente, as substâncias diamagnéticas são descritas como não magnéticas, mas, quando colocadas em um campo magnético, os movimentos dos elétrons fazem com que elas sejam repelidas muito fracamente pelo ímã. Em outras palavras, essas substâncias, supostamente não magnéticas, exibem um caráter magnético muito fraco na presença de um campo magnético.

Quando um átomo ou íon possui um ou mais elétrons desemparelhados, a substância é *paramagnética*. ∞∞ (Seção 9.8) Em um sólido paramagnético, os elétrons desemparelhados nos átomos ou íons do sólido não são influenciados pelos elétrons nos átomos ou íons vizinhos. Por conseguinte, os momentos magnéticos nos átomos ou íons individuais são orientados aleatoriamente e variam constantemente de sentido, como mostrado na **Figura 23.6(a)**. Entretanto, quando colocados em um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente uns em relação aos outros, produzindo interação atrativa efetiva com o ímã. Assim, diferentemente do que acontece com uma substância diamagnética, que sofre fraca repulsão por um campo magnético, uma substância paramagnética é atraída por um campo magnético.

Quando pensa em um ímã, provavelmente você está mais familiarizado com um simples ímã de ferro. Este exibe ferromagnetismo, uma forma de magnetismo muito mais forte que o paramagnetismo e que surge quando os elétrons desemparelhados dos átomos ou íons em um sólido são influenciados pelas orientações dos elétrons em átomos ou íons vizinhos. O arranjo mais estável (de menor energia) resulta quando os *spins* dos elétrons nos átomos ou íons vizinhos estão alinhados no mesmo sentido, como mostra a Figura 23.6(b). Quando um sólido ferromagnético é colocado em um campo magnético, os elétrons tendem a se alinhar fortemente em paralelo ao campo magnético. A atração pelo campo magnético resultante pode ser um milhão de vezes mais forte que a de uma substância paramagnética.

Quando um ferromagneto é retirado de um campo magnético externo, as interações entre os elétrons fazem com que a substância ferromagnética retenha um momento magnético. Dessa forma, nos referimos a ele como um *ímã permanente* (**Figura 23.7**).

Os únicos metais de transição ferromagnéticos são Fe, Co e Ni, mas muitas ligas exibem ferromagnetismo, que em muitos casos são mais fortes do que dos metais puros. Um ferromagnetismo particularmente potente é encontrado em compostos que contenham tanto os metais de transição quanto os metais lantanídeos. Dois dos exemplos mais importantes são $SmCo_5$ e $Nd_2Fe_{14}B$.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Descreva como a representação gráfica mostrada para o material paramagnético variaria se o material fosse colocado em um campo magnético.

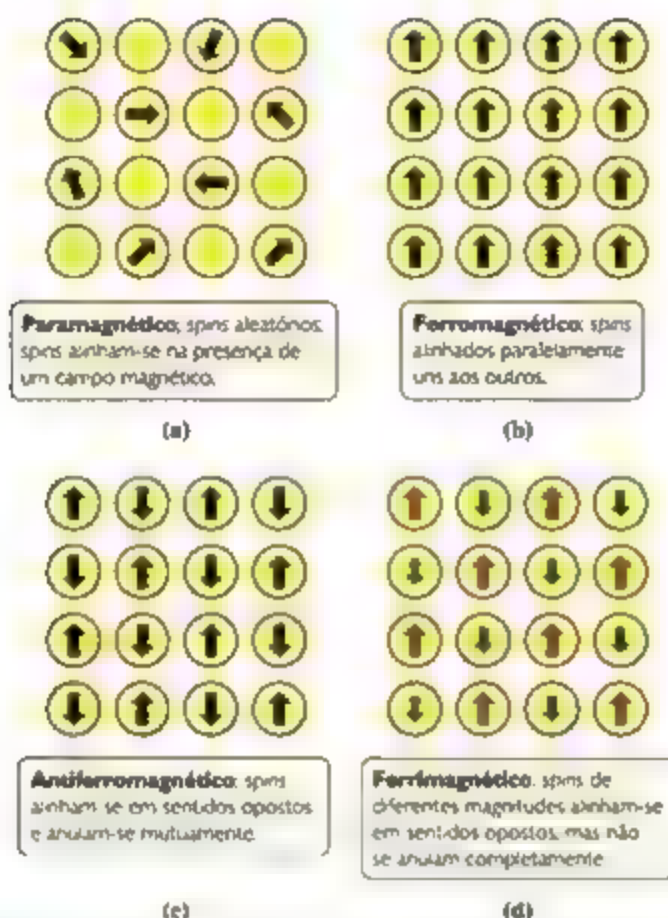



Figura 23.6 Orientação relativa dos spins de elétrons em vários tipos de substâncias magnéticas.

Figura 23.7 Ímã permanente. Ímãs permanentes são feitos de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Dois outros tipos de magnetismo que envolvem arranjos ordenados de elétrons desemparelhados estão representados na Figura 23.6. Nos materiais que exibem **antiferromagnetismo** [Figura 23.6 (c)], os elétrons desemparelhados em determinado átomo ou íon alinham-se de modo que são orientados no sentido oposto ao do *spin* nos átomos vizinhos. Isso significa que elétrons de *spins* opostos anulam-se mutuamente. Exemplos de substâncias antiferromagnéticas são o cromo, ligas de FeMn e óxidos de metal de transição como Fe_2O_3, $LaFeO_3$ e MnO.

Uma substância que exibe **ferrimagnetismo** [Figura 23.6 (d)] apresenta características tanto ferromagnéticas quanto antiferromagnéticas. Como um antiferromagneto, os elétrons desemparelhados alinham-se de modo que os *spins* em átomos ou íons vizinhos apontam para sentidos opostos. Contudo, ao contrário de um antiferromagneto, os momentos magnéticos efetivos dos elétrons opostos não se cancelam totalmente. Isso pode acontecer porque os centros magnéticos têm números diferentes de elétrons desemparelhados ($NiMnO_3$), em virtude de o número de sítios magnéticos alinhados em um sentido ser maior do que o número daqueles alinhados no sentido oposto ($Y_3Fe_5O_{12}$), ou por ambas as condições se aplicarem (Fe_3O_4). Visto que

os momentos magnéticos não se cancelam, as propriedades dos materiais ferrimagnéticos assemelham-se às dos materiais ferromagnéticos.

Reflita

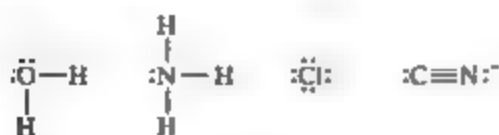
Como você acredita que as interações *spin–spin* de elétrons desemparelhados em átomos vizinhos de uma substância são afetadas pela distância interatômica?

Todos os materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos tornam-se paramagnéticos quando aquecidos acima de uma temperatura crítica. Isso acontece quando a energia térmica é suficiente para superar as forças que determinam as orientações dos *spins* dos elétrons. Essa temperatura chama-se *temperatura de Curie*, T_C, para ferromagnetos e ferrimagnetos e *temperatura de Néel*, T_N, para antiferromagnetos.

23.2 | COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição têm ocorrência em muitas formas moleculares interessantes e importantes. Espécies que resultam da união de um íon metálico central ligado a um grupo de moléculas ou íons vizinhos, como $[Ag(NH_3)_2]^+$ e $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, são chamadas **complexos metálicos** ou simplesmente *complexos*.* Se o complexo possui uma carga líquida, normalmente é chamado de *íon complexo*. (Seção 17.5) Os compostos que contêm complexos são conhecidos como **compostos de coordenação**.

As moléculas ou os íons que circundam o íon metálico em um complexo são conhecidos como **ligantes** (do latim *ligare*). Existem dois ligantes NH_3 ligados ao Ag^+ no íon complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$, por exemplo, e seis ligantes H_2O ligados ao Fe^{3+} no $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Cada ligante atua como uma base de Lewis e, assim, doa um par de elétrons para formar a ligação metal–ligante. (Seção 16.11) Desse modo, cada ligante tem no mínimo um par de elétrons de valência não compartilhado, como ilustrado nos quatro exemplos a seguir:

$$:\ddot{O}-H \qquad H-\ddot{N}(H)-H \qquad :\ddot{C}l:^- \qquad :C\equiv N:^-$$

Em sua maioria, os ligantes são moléculas polares ou espécies aniônicas. Ao formar um complexo, diz-se que os ligantes *coordenam-se* ao metal.

Reflita

A interação entre um ligante amônia e um cátion metálico é uma interação ácido–base de Lewis? Em caso afirmativo, qual espécie atua como o ácido de Lewis?

DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO: A TEORIA DE WERNER

Como os compostos de metais de transição exibem belas cores, a química desses elementos já fascinava os químicos antes do surgimento da tabela periódica. Do final da década de 1700 até a de 1800, muitos compostos de coordenação foram isolados e estudados, compostos esses que apresentavam propriedades que pareciam confusas à luz das teorias de ligação da época. A **Tabela 23.3**, por exemplo, relaciona uma série de compostos $CoCl_3$–NH_3 que têm cores surpreendentemente diferentes. Observe que a terceira e a quarta espécies apresentam cores diferentes, embora a fórmula originalmente atribuída fosse a mesma para ambos, $CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$.

As fórmulas modernas dos compostos na Tabela 23.3 são baseadas em várias linhas de evidências experimentais. Por exemplo, todos os quatro compostos são eletrólitos fortes (Seção 4.1), mas produzem números diferentes de íons quando dissolvidos em água. A dissolução de $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ em água gera quatro íons por unidade de fórmula ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$ mais três íons Cl^-) enquanto o $CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$ gera apenas três íons por unidade de fórmula ($[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ mais dois íons Cl^-). Além disso, a reação dos compostos com excesso de nitrato de prata aquoso leva à precipitação de quantidades variáveis de $AgCl(s)$. Quando $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ é tratado com um excesso de $AgNO_3(aq)$, precipitam três mols de $AgCl(s)$ por mol de complexo, o que significa que todos os três íons Cl^- no complexo podem reagir para formar $AgCl(s)$. Em contraste, quando $CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$ é tratado com $AgNO_3(aq)$ de maneira semelhante, precipitam apenas 2 mols de $AgCl(s)$ por mol de complexo, o que nos diz que um dos íons Cl^- no composto não reage. Esses resultados estão resumidos na Tabela 23.3.

Em 1893, o químico suíço Alfred Werner (1866–1919) propôs uma teoria que explicou com sucesso as observações da Tabela 23.3. Nessa teoria, que se tornou a base para o entendimento da química de coordenação, Werner propôs que os íons metálicos apresentam tanto valências primárias quanto secundárias. A *valência primária* consiste no estado de oxidação do metal, que é +3 para os complexos da Tabela 23.3 (Seção 4.4). A *valência secundária* é o número de átomos ligados diretamente ao íon metálico e também chamada **número de coordenação**. Para esses complexos de cobalto, Werner deduziu

* A maioria dos compostos de coordenação estudados neste capítulo tem íons de metais de transição, embora íons de outros metais também possam formar complexos.

Tabela 23.3 Propriedades de alguns complexos de cobalto(III) com amônia.

Fórmula original	Cor	Íons por unidade de fórmula	Íons Cl^- "livres" por unidade de fórmula	Fórmula moderna
$CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$	Laranja	4	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$	Púrpura	3	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$	Verde	2	1	*trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$	Violeta	2	1	*cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

um número de coordenação seis com os ligantes em um arranjo octaédrico ao redor do íon Co^{3+}.

A teoria de Werner forneceu uma bela explicação para os resultados da Tabela 23.3. As moléculas de NH_3 são ligantes coordenados ao íon Co^{3+} (por meio do átomo de nitrogênio, como veremos mais adiante); se existem menos de seis moléculas de NH_3, os ligantes restantes são íons Cl^-. O metal central e os ligantes unidos a ele constituem a **esfera de coordenação** do complexo.

Ao escrever a fórmula química para um composto de coordenação, Werner sugeriu o uso de colchetes para indicar a constituição da esfera de coordenação em determinado composto. Por conseguinte, ele propôs que $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ e $CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$ são mais bem escritos como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ e $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, respectivamente. Ele propôs também que os íons cloreto que fazem parte da esfera de coordenação estão ligados tão fortemente que não se dissociam quando o complexo é dissolvido em água. Portanto, a dissolução de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ em água produz um íon $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ e dois íons Cl^-.

As ideias de Werner explicaram também por que existem duas formas de $CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$. Usando seus postulados, formulamos o composto como $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. A **Figura 23.8** mostra que existem duas maneiras de arranjar os ligantes no complexo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, chamadas formas *cis* e *trans*. Na forma cis, os dois ligantes cloreto ocupam vértices adjacentes do arranjo octaédrico. No *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, os cloretos são opostos entre si. É essa diferença nas posições dos ligantes Cl que leva a dois compostos, um violeta e outro verde.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Existe outra maneira de organizar os íons cloreto no íon $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, além das duas mostradas nesta figura?

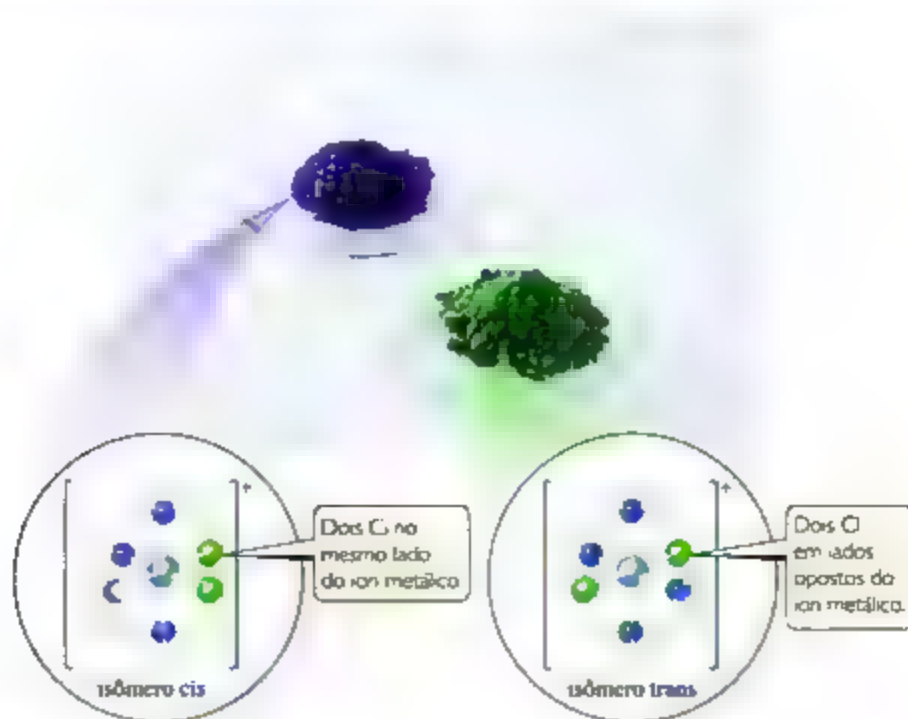



Figura 23.8 Isômeros do $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. O isômero cis é violeta, e o isômero trans é verde.

A compreensão de Werner sobre a ligação nos compostos de coordenação é ainda mais notável quando nos damos conta de que essa teoria antecedeu em mais de 20 anos as ideias de Lewis sobre as ligações covalentes! Por causa de suas enormes contribuições para a química de coordenação, Werner recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1913.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.1

Identificação da esfera de coordenação de um complexo

O paládio(II) tende a formar complexos com um número de coordenação 4. Um dos compostos foi originalmente formulado como $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$. (a) Escreva a fórmula para esses compostos que melhor descreva a sua estrutura de coordenação. (b) Quando uma solução aquosa desse composto é tratada com excesso de $AgNO_3(aq)$, quantos mols de $AgCl(s)$ são formados por mol de $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$?

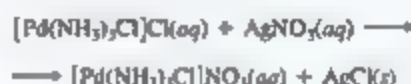
SOLUÇÃO

Analise Dados o número de coordenação de Pd(II) e uma fórmula química segundo a qual o complexo contém NH_3 e Cl^-, precisamos determinar (a) quais ligantes estão coordenados ao Pd(II) no composto e (b) como o composto se comporta em relação a $AgNO_3$ em solução aquosa.

Planeje (a) Por causa de sua carga, os íons Cl^- podem estar na esfera de coordenação, onde estão ligados diretamente ao metal, ou fora da esfera de coordenação, atuando como contraíon no complexo. Os ligantes NH_3 são eletricamente neutros e devem estar na esfera de coordenação, se supormos quatro ligantes coordenados ao íon Pd(II). (b) Quaisquer cloretos na esfera de coordenação não precipitam como AgCl.

Resolva (a) Por analogia aos complexos de cobalto(III) com amônia mostrados na Figura 23.7, podemos supor que os três grupos NH_3 servem como ligantes coordenados ao íon Pd(II). O quarto ligante ao redor do Pd(II) é um dos íons cloreto. O segundo íon cloreto não é um ligante; ele funciona apenas como um *contraíon* no composto (um íon não coordenado que equilibra a carga). Concluímos que a formulação mais adequada é $[Pd(NH_3)_3Cl]Cl$.

(b) Tendo em vista que somente o Cl^- não ligante pode reagir esperamos produzir 1 mol de $AgCl(s)$ por mol de complexo. A equação balanceada é a seguinte:

$$[Pd(NH_3)_3Cl]Cl(aq) + AgNO_3(aq) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Pd(NH_3)_3Cl]NO_3(aq) + AgCl(s)$$

Essa é uma reação de metátese (Seção 4.2) em que um dos cátions é o íon complexo $[Pd(NH_3)_3Cl]^+$.

Para praticar: exercício 1

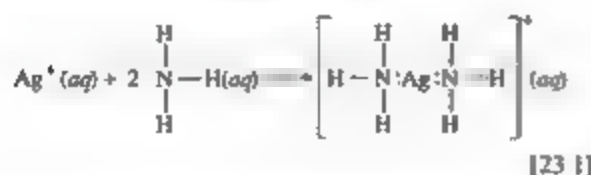
Quando o composto $RhCl_3 \cdot 4\,NH_3$ é dissolvido em água e tratado com excesso de $AgNO_3(aq)$, forma-se 1 mol de $AgCl(s)$ por mol de $RhCl_3 \cdot 4\,NH_3$. Qual é a maneira correta de escrever a fórmula desse composto? (a) $[Rh(NH_3)_4Cl_3]$, (b) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$, (c) $[Rh(NH_3)_4Cl]Cl_2$, (d) $[Rh(NH_3)_4]Cl_3$, (e) $[RhCl_3](NH_3)_4$.

Para praticar: exercício 2

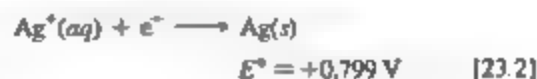
Determine o número de íons produzidos por unidade de fórmula quando $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ dissolve-se em água para formar uma solução aquosa.

LIGAÇÃO METAL–LIGANTE

A ligação entre um ligante e um íon metálico exemplifica uma interação ácido–base de Lewis. (Seção 16.11) Como os ligantes têm pares de elétrons não compartilhados, eles podem funcionar como bases de Lewis (doadores de par de elétrons). Os íons metálicos (especialmente os íons de metais de transição) têm orbitais de valência vazios, de modo que podem atuar como ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons). Podemos considerar a ligação entre o íon metálico e o ligante como resultado do compartilhamento de um par de elétrons que inicialmente situava-se no ligante:

$$Ag^+(aq) + 2\ \mathrm{H{-}\overset{H}{\underset{H}{N}}{-}H}(aq) \longrightarrow \left[\mathrm{H{-}\overset{H}{\underset{H}{N}}{:}Ag{:}\overset{H}{\underset{H}{N}}{-}H}\right]^+(aq) \quad [23.1]$$

A formação das ligações metal–ligante podem alterar profundamente as propriedades que observamos para o íon metálico. Um complexo metálico é uma espécie química distinta com propriedades físicas e químicas diferentes do íon metálico e dos ligantes a partir dos quais é formado. Como exemplo, a **Figura 23.9** mostra a variação de cor que ocorre quando soluções aquosas de NCS^- (incolor) e Fe^{3+} (amarela) são misturadas, formando $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

A formação do complexo também pode mudar significativamente outras propriedades dos íons metálicos, como sua facilidade de se oxidar ou se reduzir. O íon prata, por exemplo, é reduzido facilmente em água.

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}799\ V \quad [23.2]$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Escreva uma equação química balanceada para a reação mostrada nesta figura.

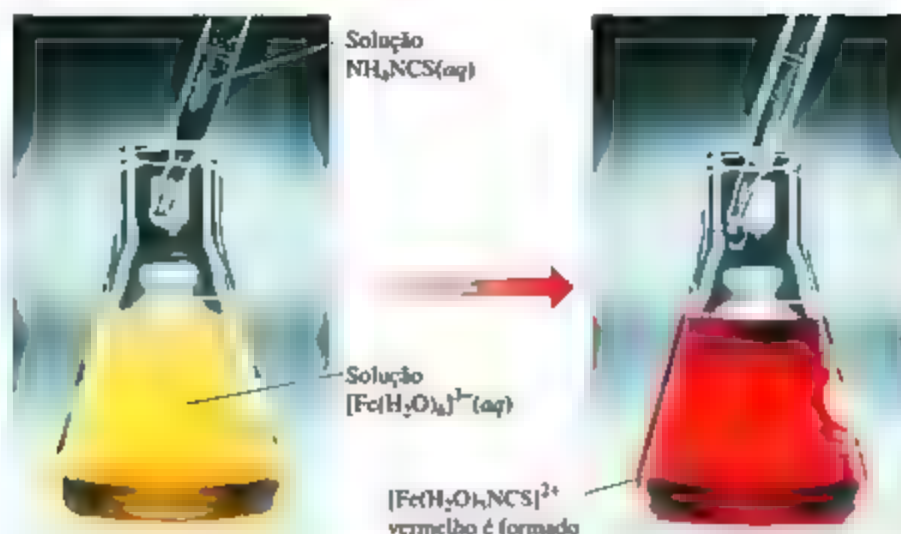



Figura 23.9 Reação de $Fe^{3+}(aq)$ e $NCS^-(aq)$.

Contudo, o íon $[Ag(CN)_2]^-$ não é reduzido com a mesma facilidade porque a complexação com íons CN^- estabiliza a prata no estado de oxidação +1.

$$[Ag(CN)_2]^-(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2CN^-(aq) \qquad E° = -0{,}31\ V \qquad [23.3]$$

Íons metálicos hidratados são íons complexos em que o ligante é a água. Portanto, $Fe^{3+}(aq)$ é formado em grande parte de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Seção 16.11) É importante perceber que os ligantes podem sofrer reações. Por exemplo, vimos na Figura 16.16 que uma molécula de água no $[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq)$ pode ser desprotonada, resultando em $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}(aq)$ e $H^+(aq)$. O íon de ferro mantém seu estado de oxidação; o ligante coordenado de hidróxido, com carga 1−, reduz a carga do complexo para 2+. Os ligantes também podem ser deslocados da esfera de coordenação por outros ligantes se os que entram se ligam mais fortemente ao íon metálico do que os originais. Por exemplo, ligantes como NH_3, NCS^- e CN^- podem substituir H_2O na esfera de coordenação de íons metálicos.

CARGAS, NÚMEROS DE COORDENAÇÃO E GEOMETRIAS

A carga de um complexo é a soma das cargas do metal e de seus ligantes. No $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, podemos deduzir a carga no íon complexo porque sabemos que o íon sulfato tem carga 2−. Uma vez que o composto é eletricamente neutro, o íon complexo deve ter carga 2+, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Podemos, assim, usar a carga do íon complexo para deduzir o número de oxidação do cobre. Como os ligantes NH_3 são moléculas neutras, o número de oxidação do cobre deve ser +2.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.2

Determinação do número de oxidação do metal em um complexo

Qual é o número de oxidação do metal em $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$?

SOLUÇÃO

Analise Temos a fórmula química de um composto de coordenação e devemos determinar o número de oxidação de seu átomo metálico.

Planeje Para determinar o número de oxidação do átomo de Rh, é preciso deduzir com quais cargas os outros grupos contribuem para a substância. A carga total é igual a zero, logo o número de oxidação do metal deve balancear a carga resultante do resto do composto.

Resolva O grupo NO_3 é o ânion nitrato, que tem carga 1−. Os ligantes NH_3 são neutros e Cl é um íon cloreto coordenado, que tem carga 1−. A soma de todas as cargas deve ser igual a zero:

$$\underset{[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2}{x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0}$$

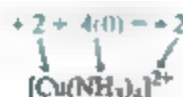
Por conseguinte, o número de oxidação do ródio, x, deve ser +3.

Para praticar: exercício 1

Em qual dos seguintes compostos o metal de transição apresenta o maior número de oxidação? (a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]$, (b) $K_2[PtCl_6]$, (c) $Rb_3[MoO_3F_3]$, (d) $Na[Ag(CN)_2]$, (e) $K_4[Mn(CN)_6]$.

Para praticar: exercício 2

Qual é a carga do complexo formado por um íon metálico de platina(II) rodeado por duas moléculas de amônia e dois íons brometo?

$$\underset{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{+2 + 4(0) = +2}$$

Lembre-se de que o número de átomos ligados diretamente ao átomo metálico em um complexo é chamado *número de coordenação*. Assim, o íon prata no $[Ag(NH_3)_2]^+$ tem número de coordenação 2, enquanto cada íon cobalto tem número de coordenação 6 nos quatro complexos da Tabela 23.3.

Alguns íons metálicos apresentam apenas um número de coordenação. O número de coordenação do cromo(III) e do cobalto(III), por exemplo, invariavelmente é 6, enquanto o da platina(II) é sempre 4. Entretanto, os números de coordenação da maioria dos íons metálicos variam de acordo com o ligante. Nesses complexos, os números de coordenação mais comuns são 4 e 6.

O número de coordenação de um íon metálico costuma ser influenciado pelo tamanho relativos do íon metálico e dos ligantes. À medida que um ligante se torna maior, um menor número deles pode se coordenar ao íon metálico. Portanto, o ferro(III) é capaz de se coordenar a seis fluoretos no $[FeF_6]^{3-}$, mas se coordena a apenas quatro cloretos no $[FeCl_4]^-$. Os ligantes que transferem uma considerável densidade negativa ao metal também produzem números de coordenação reduzidos. Por exemplo, o níquel(II) pode se coordenar a seis moléculas de amônia, formando o $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, mas se coordena a apenas quatro íons cianeto para formar $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

As geometrias de coordenação mais comuns para os complexos de coordenação são mostradas na **Figura 23.10**. Complexos com número de coordenação 4 têm duas geometrias — tetraédrica e quadrática plana. A geometria tetraédrica é a mais comum das duas, em especial entre os metais que não são de transição. A geometria quadrática plana é característica de íons de metais de transição com oito elétrons d na camada de valência, como platina(II) e ouro(III). Complexos com número de coordenação 6 quase sempre apresentam geometria octaédrica. Embora o octaedro possa ser representado como um quadrado plano com ligantes acima e abaixo do plano, todos os seis vértices são equivalentes.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Nas figuras do lado direito, o que representa a cunha cheia que conecta os átomos? E as cunhas tracejadas?

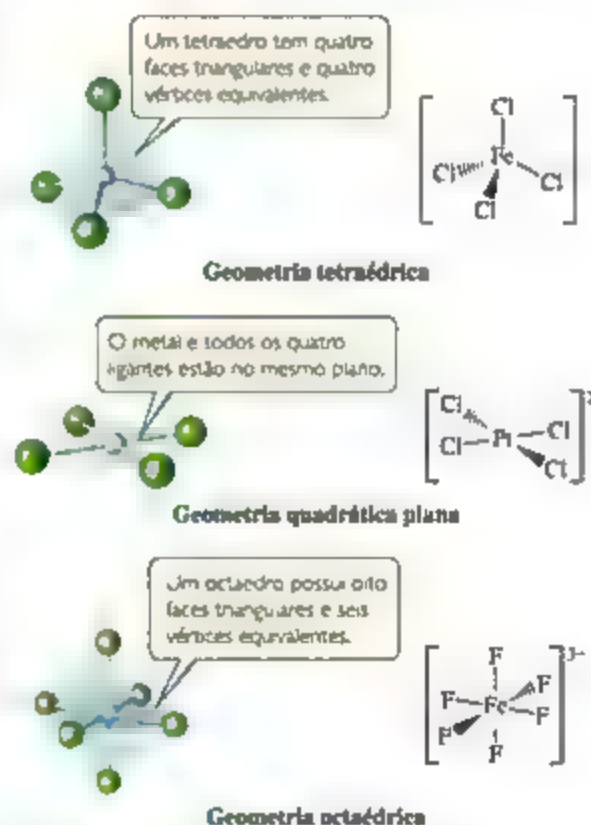



Figura 23.10 Geometrias mais comuns em complexos de coordenação. Em complexos com número de coordenação 4, a geometria costuma ser tetraédrica ou quadrática plana. Naqueles com número de coordenação 6, a geometria é quase sempre octaédrica.

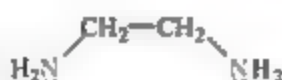
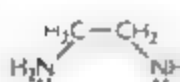
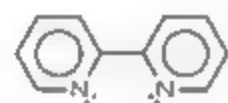
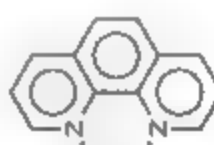
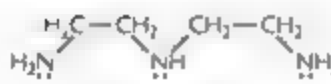
23.3 | LIGANTES MAIS COMUNS NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

O átomo ligante que se liga ao íon metálico central em um complexo de coordenação é chamado de **átomo doador** do ligante. Os ligantes que têm somente um átomo

doador são chamados **ligantes monodentados** ("com um dente") e podem ocupar apenas um sítio na esfera de coordenação. Os ligantes que têm dois átomos doadores são os **ligantes bidentados** ("com dois dentes") e os que têm três ou mais átomos doadores são os **ligantes polidentados** ("com muitos dentes"). Tanto nas espécies bidentadas quanto nas polidentadas, os vários átomos doadores podem ligar-se simultaneamente ao íon metálico, ocupando dois ou mais sítios na esfera de coordenação. A **Tabela 23.4** dá exemplos dos três tipos de ligantes.

Como parecem agarrar o metal entre dois ou mais átomos doadores, os ligantes bidentados e os polidentados também são conhecidos como **agentes quelantes** (do grego *chele*, ou garra).

Um agente quelante comum é a *etilenodiamina*, abreviada como en.

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

na qual cada átomo de nitrogênio doador tem um par de elétrons não compartilhados. Esses átomos doadores estão separados o bastante para que ambos possam se ligar ao íon metálico em posições adjacentes. O íon complexo $[Co(en)_3]^{3+}$, que tem três ligantes etilenodiamina na esfera de coordenação octaédrica do cobalto(III), é mostrado na **Figura 23.11**. Observe que a etilenodiamina foi escrita em uma notação abreviada com dois átomos de nitrogênio conectados por um arco.

O íon etilenodiaminotetraacetato ($EDTA^{4-}$) é um importante ligante polidentado com seis átomos doadores. Ele pode se enrolar em um íon metálico usando os seis átomos doadores, como mostrado na **Figura 23.12**, apesar de algumas vezes ligar-se a um metal usando apenas cinco dos seis átomos doadores.

Reflita

Tanto H_2O quanto etilenodiamina (en) têm dois pares de elétrons não ligantes. Por que a água não pode agir como um ligante bidentado?

De modo geral, os complexos formados pelos ligantes quelantes (isto é, bidentados e polidentados) são mais estáveis que os análogos monodentados. As constantes de formação para o $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ e o $[Ni(en)_3]^{2+}$ ilustram essa observação:

Tabela 23.4 Alguns ligantes mais comuns.

Tipo de ligante	Exemplos			
Monodentado	$H_2\ddot{O}:$ Água	$:\ddot{F}:^-$ Íon fluoreto	$[:C\equiv N:]^-$ Íon cianeto	$[:\ddot{O}-H]^-$ Íon hidróxido
	$:NH_3$ Amônia	$:\ddot{Cl}:^-$ Íon cloreto	$[:\ddot{S}=C=\ddot{N}:]^-$ (ou) Íon tiocianato	$[:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}:]^-$ (ou) Íon nitrito
Bidentado	Etilenodiamina (en)	Bipiridina (bipy ou bpy)	Orto-fenantrolina (o-fen)	Íon oxalato ($2-$); Íon carbonato ($2-$)
Polidentado	Dietilenotriamina	Íon trifosfato ($5-$)		
	Íon etilenodiaminotetraacetato ($EDTA^{4-}$)			

$[Co(en)_3]^{3+}$

Figura 23.11 Íon $[Co(en)_3]^{3+}$. O ligante é a etilenodiamina.

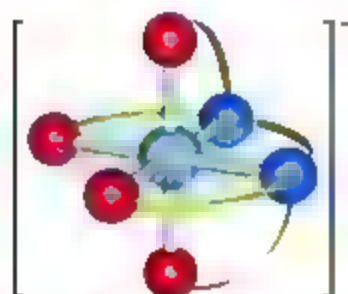
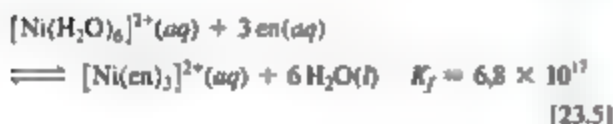
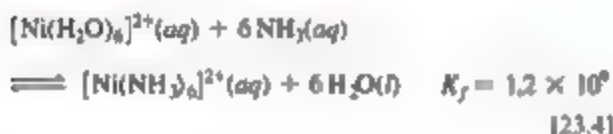



Figura 23.12 Íon complexo $[Co(EDTA)]^-$. O ligante é o íon polidentado etilenodiaminotetraacetato, cuja representação completa é dada na Tabela 23.2. Essa representação mostra como os dois átomos N e os quatro O doadores se coordenam com o cobalto.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 6\,H_2O(l) \quad K_f = 1{,}2 \times 10^9 \qquad [23.4]$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 3\,en(aq) \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 6\,H_2O(l) \quad K_f = 6{,}8 \times 10^{17} \qquad [23.5]$$

Embora o átomo doador seja o nitrogênio em ambos os casos, $[Ni(en)_3]^{2+}$ tem uma constante de formação que é 10^8 vezes maior do que a constante de formação para o $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Essa tendência em constantes de formação geralmente maiores para os ligantes bidentados e polidentados, conhecida como **efeito quelato**, é examinada no quadro *Olhando de perto*, nesta seção.

Os agentes quelantes costumam ser usados para prevenir uma ou mais das reações costumeiras de um íon metálico sem removê-lo da solução. Por exemplo, um íon metálico que interfere em uma análise química pode ser complexado e sua interferência, com isso, removida. De certo modo, o agente quelante oculta o íon metálico. Por essa razão, algumas vezes os cientistas referem-se a esses ligantes como *agentes sequestrantes*.

Os ligantes fosfatos, como o trifosfato de sódio $Na_5[OPO_2OPO_2OPO_3]$, são usados para sequestrar os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em água dura, de modo que esses íons não possam interferir na ação de sabões ou detergentes.

Os agentes quelantes são usados em muitos alimentos preparados, como molhos de saladas e sobremesas congeladas, para complexar traços de íons metálicos que catalisam as reações de decomposição. Os agentes quelantes são úteis na medicina para remover íons metálicos tóxicos que tenham sido ingeridos, como Hg^{2+}, Pb^{2+} e Cd^{2+}. Um método de tratar a intoxicação por chumbo é administrar $Na_2Ca(EDTA)$. O EDTA promove a quelação do chumbo, permitindo que ele seja removido do corpo pela urina.

Reflita

O cobalto(III) tem número de coordenação 6 em todos os seus complexos. O íon carbonato é um ligante monodentado ou bidentado no íon $[Co(NH_3)_4(CO_3)]^+$?

METAIS E QUELATOS NOS SISTEMAS VIVOS

Dez dos 29 elementos conhecidos por serem necessários à vida humana são metais de transição. (Seção 2.7) Esses elementos — V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e Cd — formam complexos com uma variedade de grupos presentes nos sistemas biológicos.

Apesar de nossos corpos necessitarem apenas de pequenas quantidades de metais, as deficiências podem levar a sérias doenças. Uma deficiência de manganês, por exemplo, pode levar a distúrbios convulsivos. Alguns pacientes epilépticos têm sido tratados com a adição de manganês à dieta.

Entre os mais importantes agentes quelantes na natureza estão aqueles derivados da molécula de *porfina* (**Figura 23.13**). Essa molécula pode se coordenar a um metal usando os quatro átomos de nitrogênio como doadores. Com a coordenação ao metal, os dois átomos de H ligados ao nitrogênio são deslocados para formar complexos chamados **porfirinas**. Duas das mais importantes são o

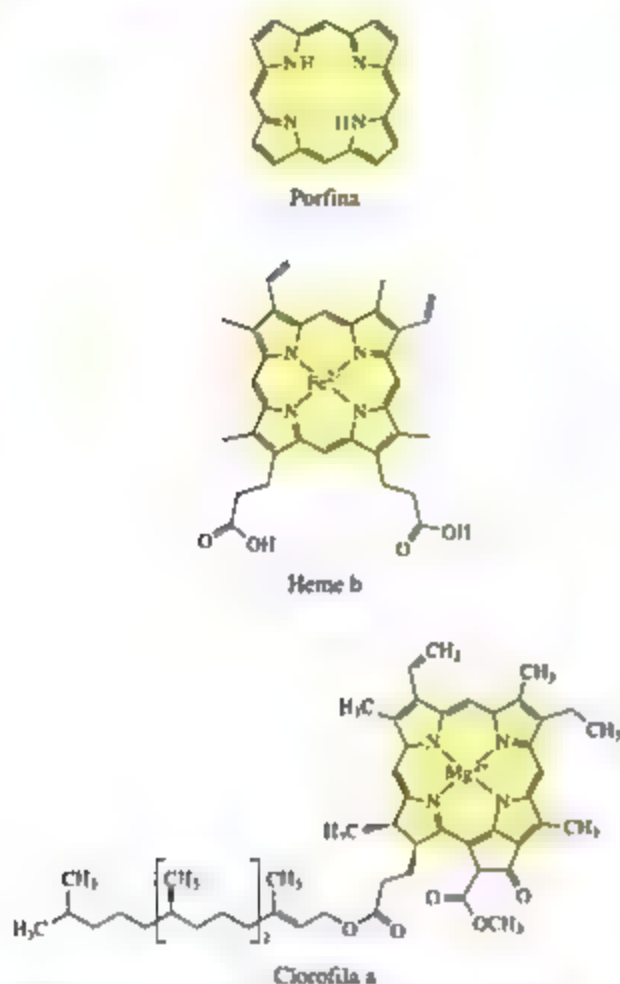
RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o número de coordenação do íon metálico no heme b? E na clorofila a?

Porfina

Heme b

Clorofila a

Figura 23.13 Porfina e duas porfirinas, heme b e clorofila a. Íons Fe(II) e Mg(II) substituem os dois átomos de H indicados em azul na porfina e ligam-se aos quatro átomos de nitrogênios no heme b e clorofila a, respectivamente.

heme, em que o íon metálico é Fe(II), e a *clorofila*, que tem como íon metálico central o Mg(II).

A **Figura 23.14** mostra uma estrutura esquemática da mioglobina, proteína que contém um grupo heme. A mioglobina é uma *proteína globular*, que se dobra em uma forma compacta e aproximadamente esférica. Encontrada nas células do músculo esquelético, particularmente em focas, baleias e toninhas, ela armazena oxigênio nas células até que este seja necessário para atividades metabólicas. A hemoglobina, proteína que transporta oxigênio no sangue humano, é constituída de quatro subunidades contendo heme, cada uma das quais muito similar à mioglobina. Uma hemoglobina pode ligar-se a quatro moléculas O_2.

Figura 23.14 Mioglobina. Este diagrama de fitas não mostra a maior parte dos átomos.

Tanto na mioglobina quanto na hemoglobina, o ferro está coordenado aos quatro átomos de nitrogênio de uma porfirina e a um átomo de nitrogênio da cadeia proteica (**Figura 23.15**). Na hemoglobina, a sexta posição ao redor do ferro é ocupada pelo oxigênio (na oxiemoglobina, a forma vermelha) ou pela água (na deoxiemoglobina, a forma vermelho-arroxeada). (A forma oxi é mostrada na Figura 23.15.)

O monóxido de carbono é tóxico porque a constante da ligação entre hemoglobina humana e o CO é cerca de 210 vezes maior do que para o O_2. Por conseguinte, uma quantidade relativamente pequena de CO pode inativar uma fração substancial da hemoglobina no sangue deslocando a molécula de O_2 da subunidade que contém o heme. Por exemplo, uma pessoa que respire ar contendo

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é o número de coordenação do ferro na unidade heme mostrada aqui? Qual é a identidade dos átomos doadores?

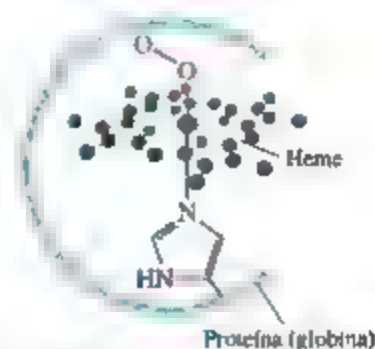



Figura 23.15 Esfera de coordenação do grupo heme nas proteínas oximioglobina e oxiemoglobina.

apenas 0,1% de CO absorve, em algumas horas, monóxido de carbono suficiente para converter até 60% da hemoglobina (Hb) em COHb, reduzindo, assim, a capacidade normal de transporte de oxigênio do sangue em 60%.

Sob condições normais, um não fumante que respire ar puro tem cerca de 0,3 a 0,5% de COHb no sangue. Esse montante decorre principalmente da produção de pequenas quantidades de CO no curso da química normal do organismo e do baixo teor de CO presente no ar limpo. A exposição a concentrações mais elevadas de CO aumenta o nível de COHb, o que, por sua vez, deixa menos sítios Hb ao qual O_2 possa se ligar. Se o nível de COHb se elevar demais, o transporte de oxigênio é obstruído, provocando a morte. Visto que CO é incolor e inodoro, a intoxicação por CO ocorre muito rapidamente. Dispositivos de combustão inadequadamente ventilados, como lanternas de querosene e fogões, representam um risco potencial à saúde.

As **clorofilas**, que são porfirinas contendo Mg(II) (Figura 23.13), são os principais componentes na conversão da energia solar em formas que possam ser usadas pelos organismos vivos. Esse processo, chamado **fotossíntese**, ocorre nas folhas de plantas verdes:

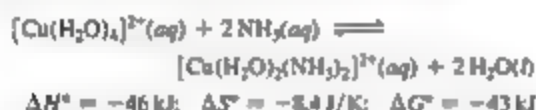
$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g) \quad [23.6]$$

OLHANDO DE PERTO | ENTROPIA E EFE[illegible]

Vimos na Seção 19.5 que os processos químicos são dirigidos por variações positivas na entropia do sistema. A estabilidade especial associada à formação de quelatos, chamada *efeito quelato*, pode ser explicada comparando-se as variações de entropia que ocorrem com os ligantes monodentados com as variações de entropia que ocorrem com os ligantes polidentados.

Começamos examinando a reação em que dois ligantes H_2O do complexo quadrático plano de Cu(II), $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, são substituídos por ligantes monodentados de NH_3, a 27 °C:

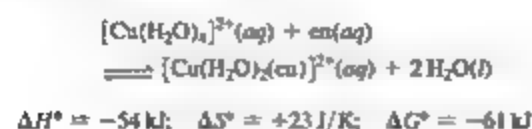
$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -46\text{ kJ};\quad \Delta S° = -8{,}4\text{ J/K};\quad \Delta G° = -43\text{ kJ}$$

Os dados termodinâmicos fornecem informações sobre as habilidades relativas de H_2O e NH_3 em funcionar como ligantes nesses sistemas. Em geral, NH_3 liga-se mais fortemente a íons metálicos que H_2O, o que indica que essa substituição é exotérmica ($\Delta H < 0$). A ligação mais forte dos ligantes NH_3 também faz com que o íon $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ seja mais rígido, que é provavelmente a razão pela qual $\Delta S°$ é ligeiramente negativa.

Podemos usar a Equação 19.20, $\Delta G° = -RT \ln K$ para calcular a constante de equilíbrio da reação a 27 °C. O valor resultante, $K = 3{,}1 \times 10^7$, revela que o equilíbrio se localiza bem à direita, favorecendo a substituição de H_2O por NH_3. Para esse equilíbrio, portanto, a variação da entalpia, $\Delta H° = -46$ kJ, é grande e negativa o suficiente para superar a variação negativa na entropia, $\Delta S° = -8{,}4$ J/K.

Agora, vamos usar um ligante bidentado etilenodiamino (en) em nossa reação de substituição:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + en(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -54\text{ kJ};\quad \Delta S° = +23\text{ J/K};\quad \Delta G° = -61\text{ kJ}$$

O ligante en liga-se um pouco mais fortemente ao íon Cu^{2+} que dois ligantes NH_3, logo a variação de entalpia no caso (−54 kJ) é ligeiramente mais negativa do que para $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ (−46 kJ). Entretanto, existe uma grande diferença na variação de entropia: $\Delta S° = -8{,}4$ J/K para a reação de NH_3, mas +23 J/K para a reação de en. Podemos explicar o valor positivo de $\Delta S°$ usando os conceitos que abordamos na Seção 19.3. Como um único ligante en ocupa dois locais de coordenação, duas moléculas de H_2O são liberadas com a ligação de um ligante en. Assim, existem três moléculas de produto na reação, porém apenas duas moléculas de reagente. O maior número de moléculas de produto leva a uma variação de entropia positiva para o equilíbrio.

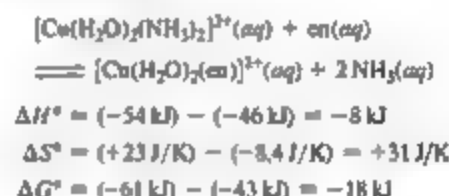
O valor ligeiramente mais negativo de $\Delta H°$ para a reação en (−54 kJ *versus* −46 kJ) associado à variação positiva de entropia leva a um valor muito mais negativo de $\Delta G°$ (−61 kJ para en, −43 kJ para NH_3) e, portanto, a uma constante de equilíbrio maior: $K = 4{,}2 \times 10^{10}$.

Podemos combinar nossas duas equações usando a lei de Hess (Seção 5.6) para calcular as variações de entalpia, entropia e energia livre que ocorrem quando o en substitui a amônia como ligante no Cu(II):

$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(aq) + en(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(aq) + 2\,NH_3(aq)$$

$$\Delta H° = (-54\text{ kJ}) - (-46\text{ kJ}) = -8\text{ kJ}$$

$$\Delta S° = (+23\text{ J/K}) - (-8{,}4\text{ J/K}) = +31\text{ J/K}$$

$$\Delta G° = (-61\text{ kJ}) - (-43\text{ kJ}) = -18\text{ kJ}$$

Observe que a 27 °C, a contribuição entrópica ($-T\Delta S°$) para a variação da energia livre, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ (Equação 19.12), é negativa e maior em ordem de grandeza do que a contribuição entálpica ($\Delta H°$). A constante de equilíbrio para a reação NH_3 − en, $1{,}4 \times 10^3$, mostra que a substituição de NH_3 por en é termodinamicamente favorável.

O efeito quelato é importante na bioquímica e na biologia molecular. A estabilização termodinâmica adicional fornecida pelos efeitos entrópicos ajuda a estabilizar complexos metal-quelato biológicos, como as porfirinas, permitindo que ocorram alterações no estado de oxidação do íon metálico, enquanto a integridade estrutural do complexo é mantida.

Exercícios relacionados: 23.31, 23.32, 23.96, 23.98

A formação de um mol de glicose, $C_6H_{12}O_6$, requer a absorção de 48 mols de fótons da luz solar ou de outras fontes de luz. Os pigmentos contendo clorofila nas folhas de plantas absorvem os fótons. A Figura 23.13 mostra que a molécula de clorofila tem uma série de ligações duplas alternadas, ou *conjugadas*, no anel que circunda o íon metálico. Esse sistema de ligações duplas conjugadas faz com que seja possível para a clorofila absorver fortemente a luz na região visível do espectro. A **Figura 23.16** mostra que a clorofila é verde porque absorve a luz vermelha (absorção máxima a 655 nm) e a luz azul (absorção máxima a 430 nm) e transmite a luz verde.

A fotossíntese é uma máquina natural de conversão de energia solar; assim, todos os sistemas vivos na Terra dependem dela para continuar a existir.

Reflita

Que propriedade do ligante porfina faz com que seja possível à clorofila participar na fotossíntese da planta?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Que pico nesta curva corresponde à transição da menor energia por um elétron em uma molécula de clorofila?

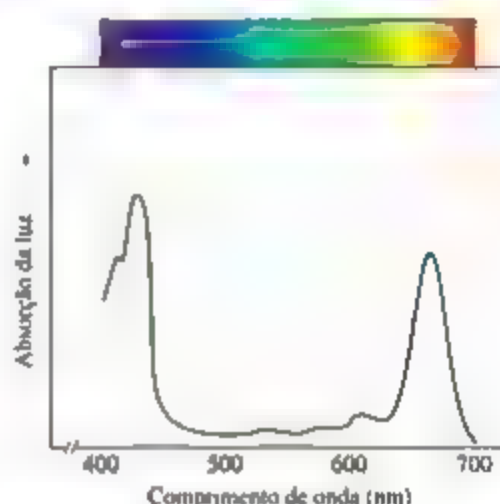



Figura 23.16 Absorção da luz solar pela clorofila.

A QUÍMICA DA VIDA — A LUTA POR FERRO NOS SISTEMAS VIVOS

Tendo em vista a dificuldade dos sistemas vivos em assimilar ferro suficiente para satisfazer suas necessidades, a anemia ferropriva é um problema comum nos seres humanos. Nas plantas, a clorose, uma deficiência de ferro que resulta no amarelamento das folhas, também é corriqueira.

Os sistemas vivos têm dificuldade em assimilar o ferro porque a maior parte dele nos compostos da natureza tem solubilidade muito baixa em água. Os micro-organismos têm se adaptado a esse problema liberando um composto que se liga ao ferro, chamado *sideróforo*, que forma um complexo extremamente estável com ferro(III) solúvel em água. Um complexo desse tipo é chamado *ferricromo* (**Figura 23.17**). A força do sideróforo para se ligar ao ferro é tão grande que ele pode extrair ferro de óxidos de ferro.

Quando o ferricromo entra em uma célula, o ferro que ele carrega é removido por uma reação catalisada por enzima que reduz o ferro(II). Ligado fortemente ao ferro(II), que é fracamente complexado pelo sideróforo (**Figura 23.18**). Dessa forma, os micro-organismos adquirem ferro liberando um sideróforo em sua vizinhança imediata para, em seguida, levar o complexo de ferro resultante para dentro da célula.

Nos seres humanos, o ferro é assimilado dos alimentos pelo intestino. Uma proteína chamada *transferrina* liga-se ao ferro e o transporta pela parede do intestino para distribuí-lo aos outros tecidos do corpo. Um adulto normal possui um total de 4 g de ferro. Em dado momento, aproximadamente 3 g, ou 75%, desse ferro estarão no sangue, sobretudo na forma de hemoglobina. A maior parte do restante é transportada pela transferrina.

Uma bactéria que infecta o sangue necessita de uma fonte de ferro para crescer e se reproduzir. A bactéria elimina um sideróforo na corrente sanguínea para competir com a transferrina pelo ferro. As constantes de formação para os complexos de ferro com a transferrina e com o sideróforo são praticamente as mesmas. Quanto mais ferro disponível para a bactéria, mais rapidamente ela pode se reproduzir, e, assim, mais dano pode causar ao organismo.

Alguns anos atrás, médicos da Nova Zelândia receitavam suplementos de ferro para bebês logo após o nascimento. Entretanto, a incidência de determinadas infecções bacterianas era oito vezes maior em crianças tratadas com suplementos de ferro que nas não tratadas. Presumiu-se que a presença de mais ferro no sangue do que o absolutamente necessário fazia com que fosse mais fácil para as bactérias obter o ferro necessário para seu crescimento e reprodução.

Nos Estados Unidos é prática médica comum suplementar o alimento infantil com ferro durante o primeiro ano de vida. Entretanto, essa suplementação não é necessária a bebês amamentados pela mãe, porque o leite materno contém duas proteínas especializadas, a lactoferrina e a transferrina, que fornecem ferro suficiente sem disponibilizá-lo às bactérias. Mesmo para crianças alimentadas com fórmulas infantis, a suplementação de ferro nos primeiros meses de vida pode não ser recomendável.

Para continuarem a se multiplicar na corrente sanguínea, as bactérias devem sintetizar novos suprimentos de sideróforos. Entretanto, a síntese de sideróforos na bactéria desacelera à medida que a temperatura aumenta para mais de 37 °C e cessa por completo a 40 °C. Isso sugere que a febre na presença de um micróbio invasor é um mecanismo usado pelo corpo para privar as bactérias do ferro.

Exercício relacionado: 23.74

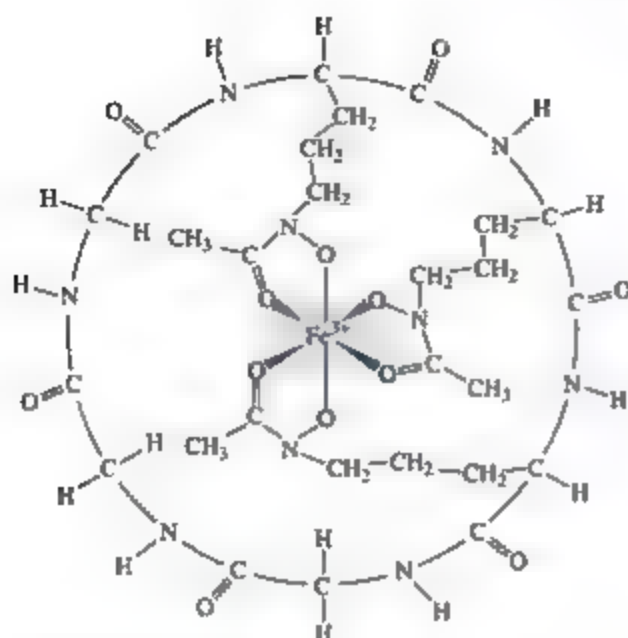



Figura 23.17 Ferricromo.

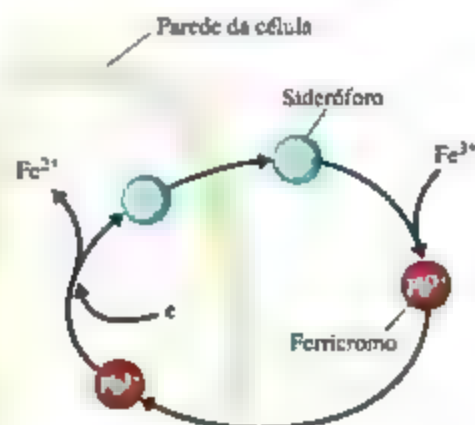
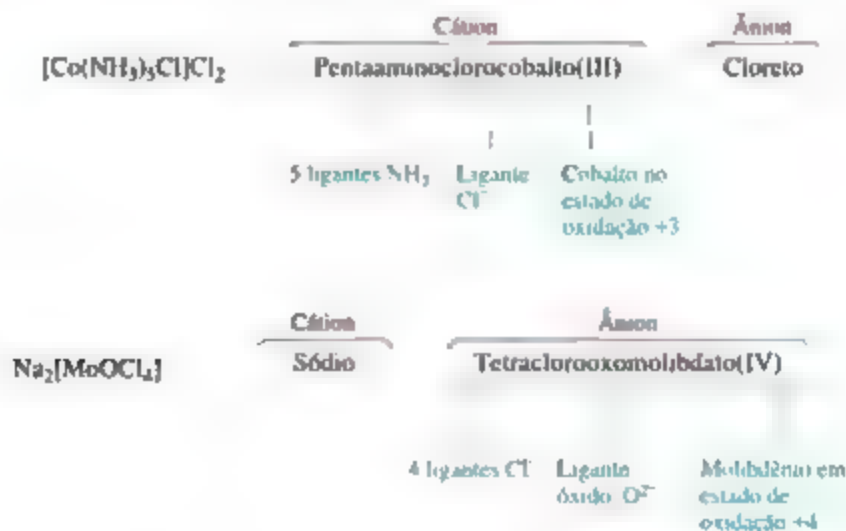



Figura 23.18 Sistema de transporte de ferro de uma célula bacteriana.

23.4 | NOMENCLATURA E ISOMERIA NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

No princípio, quando descobertos, os complexos recebiam o nome do químico que os havia preparado originalmente. Alguns desses nomes persistem; por exemplo, a substância vermelho-escura $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ ainda é conhecida como sal de Reinecke. À medida que as estruturas dos complexos passaram a ser mais bem compreendidas, tornou-se possível nomeá-los de maneira mais sistemática. Vamos analisar dois exemplos que ilustram como os compostos de coordenação são nomeados:

1. **Ao nomear complexos que são sais, o nome do ânion é dado antes do nome do cátion (apesar de ser escrito à direita do cátion na fórmula) precedido da preposição *de*.** Assim, em $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, nomeamos o ânion, Cl^-, em seguida, o cátion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.
2. **Em um íon ou molécula complexa, os ligantes recebem os nomes antes do metal. Os ligantes são listados em ordem alfabética, independentemente de sua carga. Os prefixos que fornecem o número de ligantes não são considerados parte do nome do ligante na determinação da ordem alfabética.** Assim, o íon $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ é pentaaminoclorocobalto(III). (Entretanto, observe-se que, ao escrever a fórmula química, o metal é escrito primeiro.)
3. **Os ligantes aniônicos têm os nomes terminados em *o*, enquanto os ligantes neutros comuns conservam o**

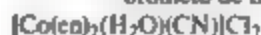
nome das moléculas (**Tabela 23.5**). Nomes especiais são dados aos ligantes H_2O (aquo), NH_3 (amin ou amino) e CO (carbonil). Por exemplo, $[Fe(CN)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$ é o íon diaminodiaquodicianoferro(III).

4. **Os prefixos gregos (*di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* e *hexa-*) são usados para indicar o número de cada tipo de ligante quando mais de um estiver presente. Se o nome do ligante já tiver um desses prefixos (por exemplo, *etilenodiamino*) ou é polidentado, são usados prefixos alternativos (*bis-*, *tris-*, *tetraquis-*, *pentaquis-* e *hexaquis-*), e o nome do ligante é colocado entre parênteses.** Por exemplo, o nome de $[Co(en)_3]Br_3$ é brometo de tris(etilenodiamino)cobalto(III).

5. **Se o complexo for um ânion, seu nome termina em *-ato*.** O composto $K_4[Fe(CN)_6]$ é o hexacianoferrato(II) de potássio, por exemplo, e o íon $[CoCl_4]^{2-}$ é o íon tetraclorocobaltato(II).

6. **O número de oxidação do metal é dado entre parênteses em números romanos após o nome do metal.**

Três exemplos demonstram a aplicação dessas regras:

$[Ni(NH_3)_6]Br_2$
brometo de hexaminoníquel(II)

$[Co(en)_2(H_2O)(CN)]Cl_2$
cloreto de aquocianobis(etilenodiamino)cobalto(III)

$Na_2[MoOCl_4]$
tetraclorooxomolibdato(IV) de sódio

Tabela 23.5 Alguns ligantes comuns e seus nomes.

Ligante	Nome em complexos	Ligante	Nome em complexos
Azida, N_3^-	Azido	Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Brometo, Br^-	Bromo	Óxido, O^{2-}	Oxo
Cloreto, Cl^-	Cloro	Amônia, NH_3	Amino ou amin
Cianeto, CN^-	Ciano	Monóxido de carbono, CO	Carbonil
Fluoreto, F^-	Fluoro	Etilenodiamina, en	Etilenodiamino
Hidróxido, OH^-	Hidroxo	Piridina, C_5H_5N	Piridino
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato	Água, H_2O	Aquo

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.3

Nomeação de compostos de coordenação

Dê nome aos seguintes compostos: (a) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$; (b) $K_4[Ni(CN)_4]$.

SOLUÇÃO

Analise Temos as fórmulas químicas de dois compostos de coordenação e a tarefa de nomeá-los.

Planeje Para dar nomes aos complexos, precisamos determinar os ligantes nos complexos e seus nomes, bem como o estado de oxidação do íon metálico. Depois reunimos as informações seguindo as regras apresentadas anteriormente.

Resolva (a) Os ligantes são quatro moléculas de água (tetraquo) e dois íons cloretos (dicloro). Aplicando todos os números de oxidação conhecidos para essa molécula, verificamos que o do Cr é +3:

$$+3 + 4(0) + 2(-1) + (-1) = 0$$
$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$$

Assim, temos cromo(III). O ânion é o cloreto. O nome do composto é cloreto de tetraquodiclorocromo(III).

(b) O complexo tem quatro íons ligantes cianeto, CN^-, que indicamos como tetraciano. O estado de oxidação do níquel é igual a zero:

$$4(+1) + 0 + 4(-1) = 0$$
$$K_4[Ni(CN)_4]$$

Uma vez que o complexo é um ânion, o metal é indicado como niquelato(0). Reunindo essas partes e nomeando o cátion por último, temos tetracianoniquelato(0) de potássio.

Para praticar: exercício 1

Qual é o nome do composto $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$? (a) Ródio(III) cloreto de tetraaminodicloro, (b) Cloreto de tetraamoniodiclororódio(III), (c) Cloreto de tetraaminodiclororódio(III), (d) Tetraaminotriclororódio(III), (e) Cloreto de tetraaminodiclororódio(II).

Para praticar: exercício 2

Dê nome aos seguintes compostos: (a) $[Mo(NH_3)_3Br_3]NO_3$, (b) $(NH_4)_2[CuBr_4]$. (c) Escreva a fórmula do diaquodioxalatorutenato(III) de sódio.

ISOMERISMO

Quando dois ou mais compostos têm a mesma composição, mas um arranjo diferente de átomos, são chamados de **isômeros**. ∞∞ (Seção 2.9) Vamos analisar dois tipos principais de isômero nos compostos de coordenação: **isômeros estruturais** (que têm ligações diferentes) e **estereoisômeros** (que têm as mesmas ligações, porém diferem nos arranjos espaciais das ligações em torno do átomo central). Cada uma dessas classes também tem subclasses, como mostrado na **Figura 23.19**.

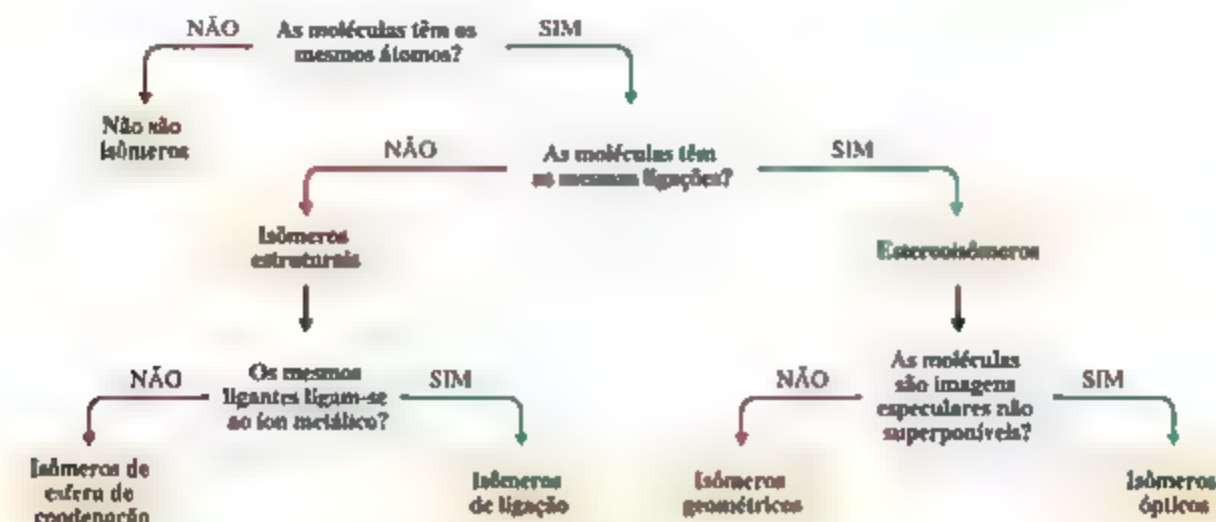



Figura 23.19 Formas de isomerismo em compostos de coordenação.

ISOMERISMO ESTRUTURAL

Na química de coordenação são conhecidos muitos tipos de isomerismo estrutural, inclusive os dois mencionados na Figura 23.19: isomerismo de ligação e isomerismo de esfera de coordenação. O **isomerismo de ligação** é um tipo relativamente raro, mas interessante, que se origina quando determinado ligante é capaz de se coordenar ao metal de duas maneiras. O íon nitrito, NO_2^-, por exemplo, pode se coordenar ao íon metálico tanto pelo nitrogênio quanto por um dos oxigênios (**Figura 23.20**). Quando ele se coordena pelo átomo de nitrogênio, o ligante NO_2^- é chamado *nitro*; quando se coordena pelo átomo de oxigênio, é chamado *nitrito* e geralmente escrito como ONO^-. Os isômeros mostrados na Figura 23.20 apresentam propriedades diferentes. Por exemplo, o isômero nitro é amarelo, enquanto o nitrito é vermelho.

Outro ligante capaz de se coordenar por ambos os átomos doadores é o tiocianato, SCN^-, cujos átomos doadores potenciais são N e S.

Qual é a fórmula química e o nome de cada um dos íons complexos desta figura?

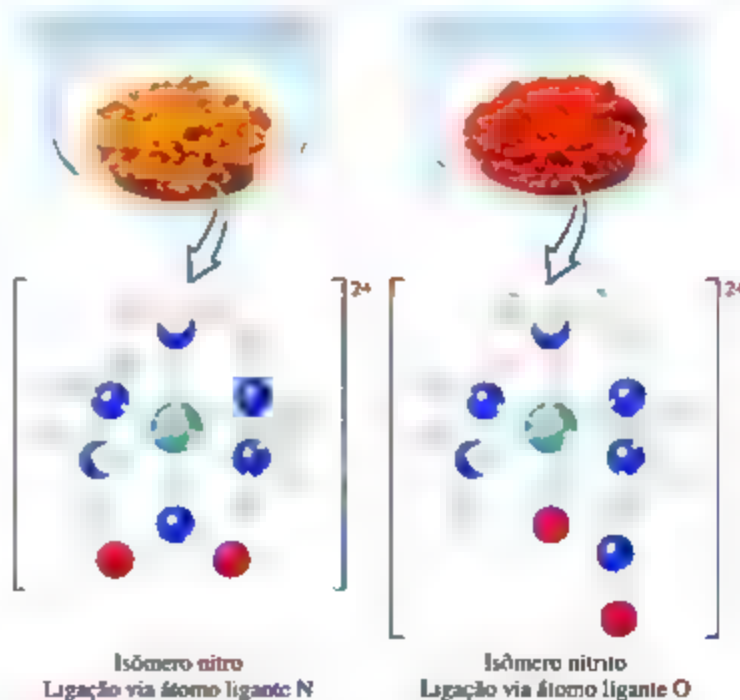



Figura 23.20 Isomerismo de ligação.

Reflita

O ligante de amônia pode se envolver em isomerismo de ligação? Explique sua resposta.

Os isômeros de esfera de coordenação diferem no que se refere a quais espécies no complexo são ligantes e quais estão fora da esfera de coordenação no sólido. Por exemplo, três isômeros possuem a fórmula $CrCl_3(H_2O)_6$. Quando os ligantes são seis H_2O e os íons cloreto estão na rede cristalina (como contraíons), temos o composto violeta $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Quando os ligantes são cinco H_2O e um Cl^-, com o sexto H_2O e dois Cl^- fora na rede, temos o composto verde $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$. O terceiro isômero, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\ H_2O$, também é um composto verde. Nos dois compostos verdes, uma ou duas moléculas de água foram deslocadas da esfera de coordenação por íons cloreto. As moléculas de H_2O deslocadas ocupam um sítio na rede cristalina.

ESTEREOISOMERIA

Os estereoisômeros têm as mesmas ligações químicas, mas diferentes arranjos espaciais. No complexo quadrático plano $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, por exemplo, os ligantes cloro podem estar adjacentes ou opostos entre si (**Figura 23.21**). (Vimos um exemplo anterior desse tipo de isomeria no complexo de cobalto da Figura 23.8 e retornaremos a esse complexo em breve.) Essa forma particular de isomerismo, em que o arranjo dos átomos constituintes difere, apesar de apresentarem as mesmas ligações, é chamada **isomerismo geométrico**. O isômero à esquerda na Figura 23.21, com ligantes semelhantes em posições adjacentes, é chamado isômero cis. O isômero à direita, com ligantes semelhantes contrários entre si, é chamado isômero trans.

De modo geral, os isômeros geométricos apresentam propriedades diferentes e podem ter também reatividades químicas bem distintas. Por exemplo, o *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, também conhecido como *cisplatina*, é eficaz no tratamento de câncer de testículo, ovário e alguns outros tipos, enquanto o isômero trans é ineficaz. Isso se dá porque a cisplatina forma um quelato com dois átomos de nitrogênio do DNA, deslocando os ligantes cloreto. Os ligantes cloreto do isômero trans estão muito distantes para formar o quelato N-Pt-N com os nitrogênios doadores no DNA.

O isomerismo geométrico também é possível em compostos octaédricos quando dois ou mais ligantes diferentes estão presentes, como nos isômeros cis e trans do íon tetraminodiclorocobalto(III) mostrados na Figura 23.8. Como todos os vértices de um tetraedro são adjacentes entre si, o isomerismo cis–trans não é observado em complexos tetraédricos.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual destes isômeros tem um momento de dipolo diferente de zero?

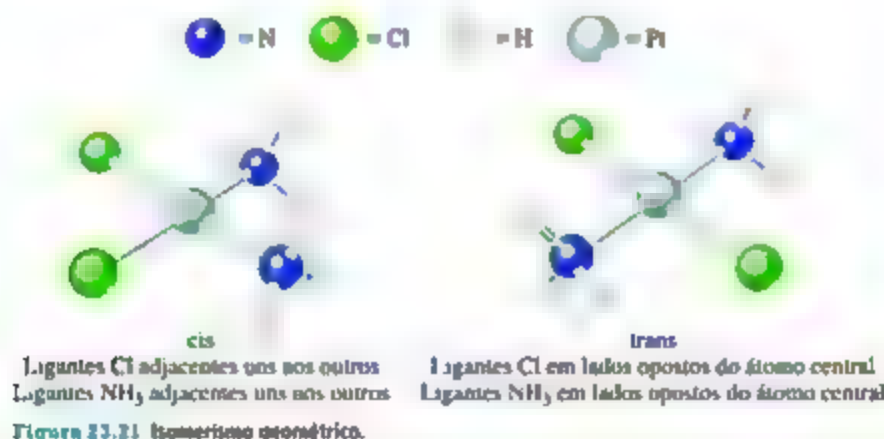



Figura 23.21 Isomerismo geométrico.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.4

Determinação do número de isômeros geométricos

A estrutura de Lewis :C≡O: indica que a molécula de CO tem um par de elétrons isolados. Quando CO se liga a um átomo de metal de transição, quase sempre ele se liga usando o par de elétrons isolados no átomo C. Quantos isômeros geométricos existem para o tetracarbonildicloroferro(II)?

SOLUÇÃO

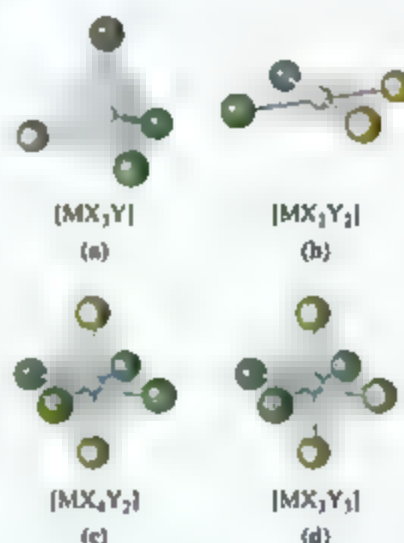
Analise Dado o nome de um complexo contendo apenas ligantes monodentados, precisamos determinar o número de isômeros que o complexo pode formar.

Planeje Podemos contar o número de ligantes para determinar o número de coordenação do Fe e usar o número de coordenação para prever a geometria. Podemos traçar uma série de figuras com ligantes em posições diferentes para determinar o número de isômeros ou então deduzir o número de isômeros por analogia aos casos que já discutimos.

Resolva O nome indica que o complexo tem quatro ligantes carbonil (CO) e dois ligantes cloro (Cl^-), de forma que sua fórmula é $Fe(CO)_4Cl_2$. Desse modo, o complexo tem número de coordenação 6, e podemos supor que sua geometria seja octaédrica. Assim como $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (Figura 23.8), ele tem quatro ligantes de um tipo e dois de outro. Portanto, há dois isômeros possíveis: um com os ligantes Cl^- opostos entre si através do metal, *trans*-$[Fe(CO)_4Cl_2]$, e um com dois ligantes Cl^- adjacentes, *cis*-$[Fe(CO)_4Cl_2]$.

Comentário É fácil superestimar o número de isômeros geométricos. Às vezes, diferentes orientações de um único isômero são consideradas erroneamente como diferentes isômeros. Se duas estruturas podem ser rotacionadas de modo que sejam equivalentes, elas não são isômeras entre si. O problema de identificar isômeros é agravado pela dificuldade que normalmente temos de visualizar tridimensionalmente as moléculas a partir de representações bidimensionais. Em alguns casos, é mais fácil determinar o número de isômeros usando modelos tridimensionais.

Para praticar: exercício 1

Qual das seguintes moléculas não possui um isômero geométrico?

Para praticar: exercício 2

Quantos isômeros existem para a molécula quadrática plana $[Pt(NH_3)_2ClBr]$?

Um segundo tipo de estereoisomerismo listado na Figura 23.19 é conhecido como **isomerismo óptico**. Estes isômeros, também chamados **enantiômeros**, são imagens especulares que não podem ser superpostas entre si. Elas exibem a mesma semelhança que a sua mão esquerda em relação à direita. Se você olhar para sua mão esquerda em um espelho, a imagem será idêntica à da direita (**Figura 23.22**). Entretanto, por mais que você tente, não conseguirá superpor as duas mãos. Um exemplo de complexo que exibe esse tipo de isomerismo é o íon $[Co(en)_3]^{3+}$. A Figura 23.22 mostra os dois enantiômeros desse complexo e sua relação de imagem especular. Assim como não há como torcer ou virar nossa mão direita para fazê-la parecer idêntica à esquerda, também não existe uma maneira de rotacionar um desses enantiômeros de modo a torná-lo idêntico ao outro. Moléculas ou íons que não são superponíveis com suas imagens especulares são chamadas **quirais**.

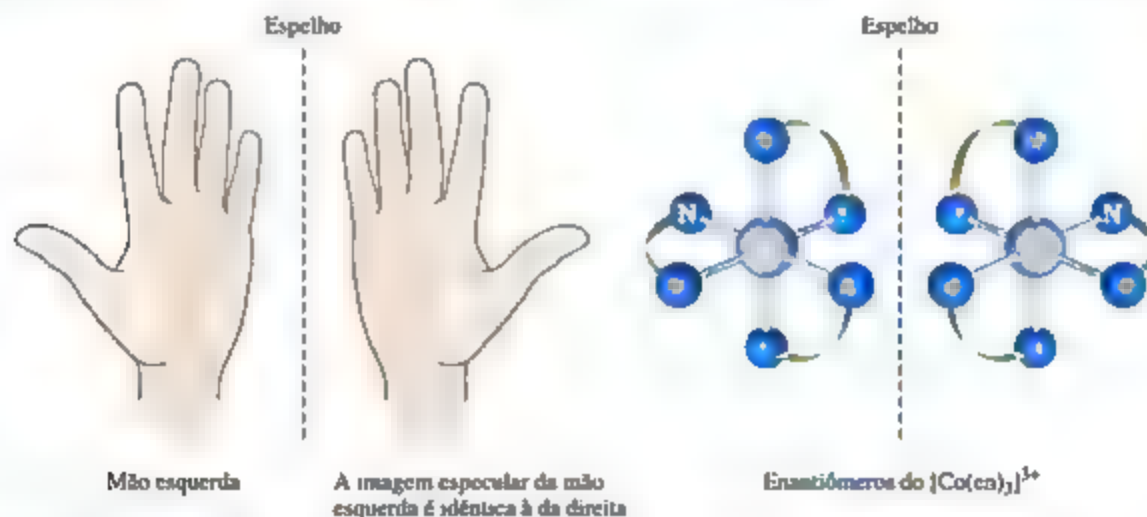



Figura 23.22 Isomerismo óptico.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.5

Como determinar se um complexo tem isômeros ópticos

Qual dos seguintes compostos tem isômeros ópticos, o *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ ou o *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$?

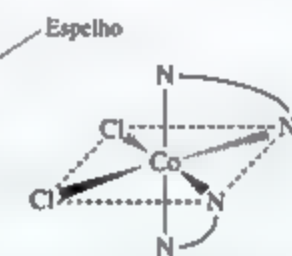
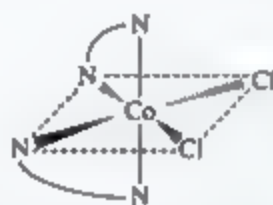
SOLUÇÃO

Analise Temos a fórmula química de dois isômeros geométricos e devemos determinar se algum deles possui isômeros ópticos. Por se tratar de um ligante bidentado, sabemos que ambos os complexos são octaédricos e têm número de coordenação 6.

Planeje Precisamos desenhar as estruturas dos isômeros cis e trans, bem como suas imagens especulares. Podemos representar o ligante en como dois átomos N conectados por um arco. Se a imagem especular não pode ser superposta à estrutura original, o complexo e sua imagem especular são isômeros ópticos.

Resolva O isômero trans de $[Co(en)_2Cl_2]^+$ e sua imagem especular são:

Observe que a imagem especular do isômero é idêntica à original. Por conseguinte, o *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ não exibe isomerismo óptico.

A imagem especular do isômero cis não pode ser superposta ao original:

Logo, as duas estruturas cis são isômeros ópticos (enantiômeros). Dizemos que o *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ é um complexo quiral.

Para praticar: exercício 1

Qual dos seguintes complexos tem isômeros ópticos? (a) $[CdBr_2Cl_2]^{2-}$ tetraédrico, (b) $[CoCl_4(en)]^{2-}$ octaédrico, (c) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ octaédrico, (d) $[Co(NH_3)BrClI]^-$ tetraédrico.

Para praticar: exercício 2

O íon complexo quadrático plano $[Pt(NH_3)(N_3)ClBr]^-$ tem isômeros ópticos? Explique sua resposta.

As propriedades de dois isômeros ópticos diferem apenas se estes estiverem em um ambiente quiral — isto é, um ambiente em que haja um senso de direcionalidade para direita e esquerda (anisotropia). Na presença de uma enzima quiral, por exemplo, a reação de um isômero óptico pode ser catalisada, enquanto o outro isômero não reagiria. Portanto, um isômero óptico pode produzir um efeito fisiológico específico no corpo, enquanto sua imagem especular produz um efeito diferente ou não produz efeito algum. As reações quirais também são extremamente importantes na síntese de medicamentos e outros produtos químicos industrialmente importantes.

Normalmente, os isômeros ópticos distinguem-se entre si por suas interações com o plano da luz polarizada. Se a luz é polarizada — por exemplo, ao passar por uma película de filme polarizado —, o vetor de campo elétrico da luz é confinado a um único plano (**Figura 23.23**). Se a luz polarizada passa por uma solução contendo um isômero óptico, o plano de polarização da luz é rotacionado para a direita ou para a esquerda. O isômero que rotaciona o plano de polarização para a direita é o **dextrorrotatório** e designado dextro ou *d* (do latim *dexter*, "direita"). Sua imagem especular rotaciona o plano de polarização para a esquerda; é a **levorrotatória** e designada como isômero levo, ou *l* (do latim *laevus*, "esquerda"). O isômero do $[Co(en)_3]^{3+}$ à direita na Figura 23.22 é identificado de modo experimental como o isômero *l* desse íon. Sua imagem especular é o isômero *d*. Por causa de seus efeitos na rotação do plano da luz polarizada, as moléculas quirais são consideradas **opticamente ativas**.

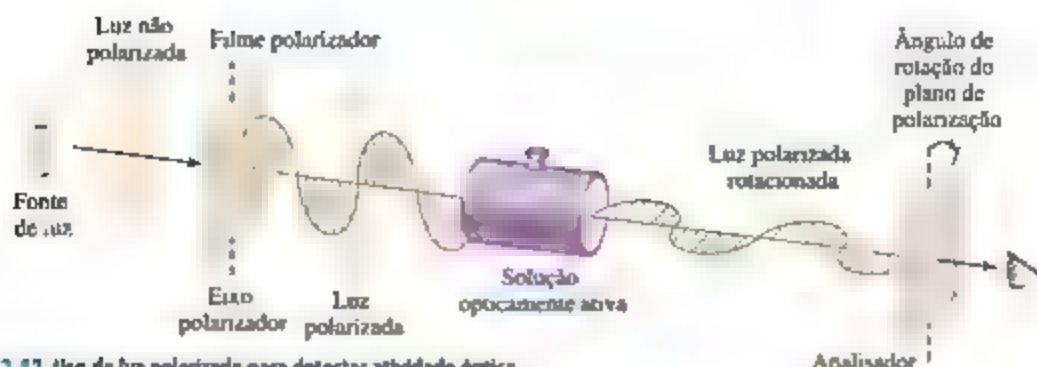



Figura 23.23 Uso da luz polarizada para detectar atividade óptica.

Reflita

Qual é a semelhança e a diferença entre os isômeros *d* e *l* de um composto?

Quando uma substância com isômeros ópticos é preparada em laboratório, o ambiente químico durante a síntese não costuma ser quiral. Com isso, obtêm-se quantidades iguais dos dois isômeros, e a mistura é chamada **racêmica**. Esse tipo de mistura não gira a luz polarizada porque os efeitos rotatórios dos dois isômeros se cancelam mutuamente.

23.5 | COR E MAGNETISMO NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Os estudos das cores e das propriedades magnéticas dos complexos de metais de transição têm exercido papel importante no desenvolvimento de modelos modernos para a ligação metal–ligante. Abordamos vários tipos de comportamento magnético dos metais de transição na Seção 23.1 e discutimos a interação da energia radiante com a matéria na Seção 6.3. Vamos examinar brevemente o significado dessas duas propriedades para os complexos de metais de transição, antes de desenvolvermos um modelo para a ligação metal–ligante.

COR

Na Figura 23.4, vimos a faixa distinta de cores exibida pelos sais de íons de metais de transição e suas soluções aquosas. De modo geral, a cor de um complexo depende da identidade do íon metálico, de seu estado de oxidação e dos ligantes coordenados ao metal. Por exemplo, a **Figura 23.24** mostra como a cor azul-clara característica do $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ muda para o azul-escuro à medida que os ligantes NH_3 substituem os ligantes H_2O para formar o $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

A constante de equilíbrio da ligação da amônia ao Cu(II) deve ser maior ou menor do que a da água ao Cu(II)?

Figura 23.24 A cor de um complexo de coordenação muda quando mudamos o ligante.

Para que um composto seja colorido, este deve absorver luz na porção visível do espectro. ∞ (Seção 6.1) A absorção ocorre, porém, somente se a energia necessária para mover um elétron do seu estado fundamental para um estado excitado corresponder à energia de alguma porção da luz visível. ∞ (Seção 6.3) Assim, as energias específicas da radiação que uma substância absorve determina as cores que ela exibe.

Quando uma amostra absorve luz visível, a cor que enxergamos é a soma das porções não absorvidas, que são refletidas ou transmitidas pelo objeto e atingem nossos olhos. (Objetos opacos *refletem* luz, enquanto os transparentes *transmitem* luz.) Se um objeto absorve todos os comprimentos de onda da luz visível, nenhum atinge nossos olhos, e o objeto parece preto. Se não absorve luz visível, ele é branco, se for opaco, ou incolor, se for transparente. Se ele absorve todos os comprimentos de onda menos o laranja, a luz dessa tonalidade é a que atinge nossos olhos e, portanto, é a cor que enxergamos.

Um fenômeno interessante da visão é que nós enxergamos também a cor laranja quando um objeto absorve apenas a porção azul da luz visível e todas as outras cores chegam a nossos olhos. Isso ocorre porque laranja e azul são **cores complementares**, o que significa que a remoção do azul da luz branca faz que ela pareça laranja (e a remoção do laranja faz que a luz pareça azul).

As cores complementares podem ser determinadas pela roda de cores de um artista, que exibe cores complementares em lados opostos (**Figura 23.25**).

A quantidade de luz absorvida por uma amostra em função do comprimento de onda é conhecida como seu

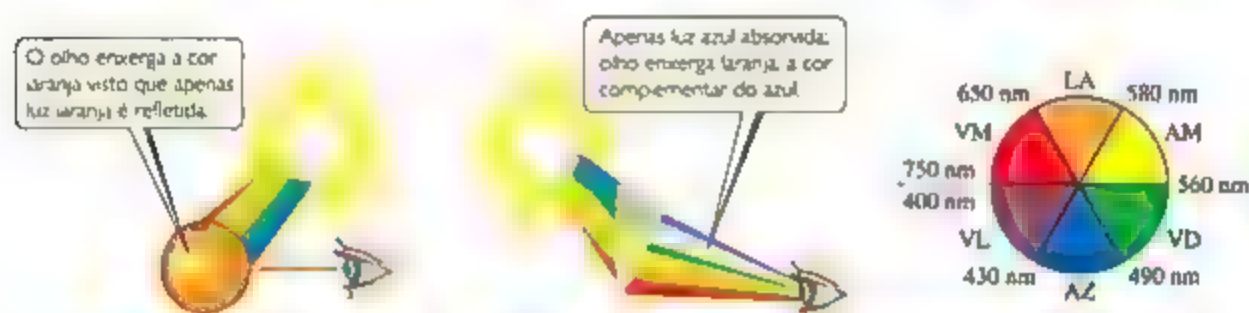



Figura 23.25 Duas formas de perceber a cor laranja. Um objeto parece laranja quando reflete a luz laranja para o olho (imagem à esquerda) ou quando transmite ao olho todas as cores, exceto o azul, complemento do laranja (no meio). As cores complementares ficam frente a frente na roda de cores de um artista (à direita).

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.8

Relacionando a cor absorvida com a cor percebida

O íon complexo *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ absorve luz basicamente na região vermelha do espectro visível (a absorção mais intensa ocorre em 680 nm). Qual é a cor do íon complexo?

SOLUÇÃO

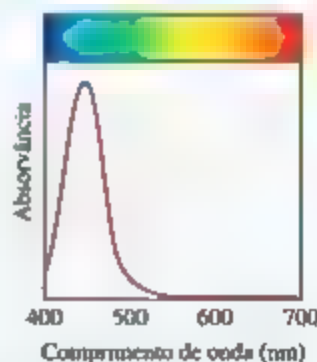
Analise Temos de relacionar a cor absorvida por um complexo (vermelho) com a cor observada para o complexo.

Planeje No caso de um objeto que absorve somente uma cor do espectro visível, a cor que vemos será complementar à cor absorvida. Podemos usar a roda de cores da Figura 23.25 para determinar a cor complementar.

Resolva Pela Figura 23.25, vemos que o verde é complementar ao vermelho e, por isso, o complexo mostra-se verde.

Comentário Como observado na Seção 23.2, esse complexo verde foi um dos que ajudaram Werner a estabelecer sua teoria de coordenação (Tabela 23.3). O outro isômero geométrico desse complexo, *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, absorve luz amarela e, consequentemente, revela-se violeta.

Para praticar: exercício 1

Uma solução contendo determinado íon complexo de metal de transição possui o espectro de absorção mostrado a seguir. De qual cor você espera que seja uma solução contendo esse íon? (a) violeta, (b) azul, (c) verde, (d) laranja, (e) vermelho.

Para praticar: exercício 2

Determinado íon complexo de metal de transição absorve em 695 nm. Qual a cor mais provável para esse íon: azul, amarelo, verde ou vermelho?

espectro de absorção. Em uma amostra transparente, o espectro de absorção visível pode ser determinado usando um espectrômetro, como descrito no quadro *Olhando de perto* da Seção 14.3. O espectro de absorção do íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é mostrado na **Figura 23.26**. O máximo de absorção ocorre em 500 nm, mas o gráfico revela que a maior parte da luz amarela, verde e azul também é absorvida. Uma vez que a amostra absorve todas essas cores, o que vemos é a luz vermelha e violeta não absorvida, que enxergamos como púrpura (classificada como uma cor terciária localizada entre o vermelho e o violeta na roda de cores).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como esse espectro de absorção varia quando se reduz a concentração de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ na solução?

Figura 23.26 A cor do $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Uma solução contendo o íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ parece rosa porque, como mostra seu espectro de absorção visível, a solução não absorve a luz das extremidades violeta e vermelha do espectro. Essa luz não absorvida é a que chega aos nossos olhos.

MAGNETISMO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Muitos complexos de metais de transição exibem paramagnetismo, como descrito nas seções 9.8 e 23.1. Em tais compostos, os íons metálicos possuem certo número de elétrons desemparelhados. É possível determinar de modo experimental o número de elétrons desemparelhados por íon metálico a partir do grau de paramagnetismo, e os experimentos revelam algumas comparações interessantes.

Os compostos do íon complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$ não têm elétrons desemparelhados, por exemplo, mas os compostos do íon $[CoF_6]^{3-}$ têm quatro elétrons desemparelhados por íon metálico. Ambos os complexos têm o Co(III) com uma configuração eletrônica $3d^6$. (Seção 7.4) Evidentemente, existe uma diferença principal nos modos pelos quais os elétrons estão arranjados nesses dois casos. Qualquer teoria de ligação bem-sucedida deve explicar essa diferença; apresentaremos uma delas na próxima seção.

Reflita

Qual é a configuração eletrônica para (a) átomo de Co e (b) íon Co^{3+}? Quantos elétrons desemparelhados cada um deles possui? (Veja Seção 7.4 para rever as configurações eletrônicas de íons.)

23.6 | TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Os cientistas há muito identificaram que várias das propriedades magnéticas e das cores dos complexos de metais de transição estão relacionadas à presença de elétrons *d* no cátion metálico. Nesta seção, vamos analisar um modelo da ligação nos complexos de metal de transição, chamado **teoria do campo cristalino**, que explica muitas das propriedades observadas nessas substâncias.* Visto que as previsões da teoria do campo cristalino são essencialmente as mesmas que as obtidas com teorias do orbital molecular mais avançadas, a teoria do campo cristalino é um excelente ponto de partida para examinar a estrutura eletrônica de compostos de coordenação.

A atração de um ligante a um íon metálico é essencialmente uma interação ácido–base de Lewis em que a base — isto é, o ligante — doa um par de elétrons a um orbital vazio no íon metálico (**Figura 23.27**). Grande parte da interação atrativa entre o íon metálico e os ligantes se deve, contudo, às forças eletrostáticas entre a carga positiva no íon metálico e a carga negativa nos ligantes.

* O nome *campo cristalino* surgiu porque a teoria foi desenvolvida inicialmente para explicar as propriedades de materiais cristalinos sólidos, como o rubi. Entretanto, o mesmo modelo teórico aplica-se a complexos em solução.

Figura 23.27 Formação de ligação metal–ligante. O ligante atua como uma base de Lewis ao doar seu par de elétrons não ligante a um orbital vazio no íon metálico. A ligação resultante é fortemente polar com algum caráter covalente.

Um ligante iônico, como Cl^- ou SCN^-, sofre a habitual atração cátion–ânion. Quando o ligante é neutro, como no caso de H_2O ou NH_3, os lados negativos dessas moléculas polares, que contêm um par de elétrons não compartilhados, estão direcionados para o íon metálico. Nesse caso, a interação atrativa é do tipo íon–dipolo. (Seção 11.2) Em qualquer dos casos, os ligantes são atraídos fortemente na direção do íon metálico. Por causa da atração eletrostática metal–ligante, a energia do complexo é mais baixa do que a energia combinada do íon metálico e dos ligantes separados.

Embora o íon metálico seja atraído pelos elétrons nos ligantes, os elétrons *d* no íon metálico são repelidos pelos ligantes. Vamos examinar esse efeito em detalhes, especialmente no caso em que os ligantes formam um arranjo octaédrico ao redor do íon metálico, que tem número de coordenação 6.

Na teoria do campo cristalino, analisaremos os ligantes como cargas pontuais negativas que repelem os elétrons carregados negativamente nos orbitais *d* do íon metálico. O diagrama de energia da **Figura 23.28** mostra como essas cargas pontuais dos ligantes afetam as energias dos orbitais *d*. Em primeiro lugar, supomos que o complexo tenha todas as cargas pontuais uniformemente distribuídas na superfície de uma esfera centrada no íon metálico. A energia *média* dos orbitais *d* do íon metálico aumenta com

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais orbitais *d* têm lóbulos que apontam diretamente para os ligantes em um campo cristalino octaédrico?

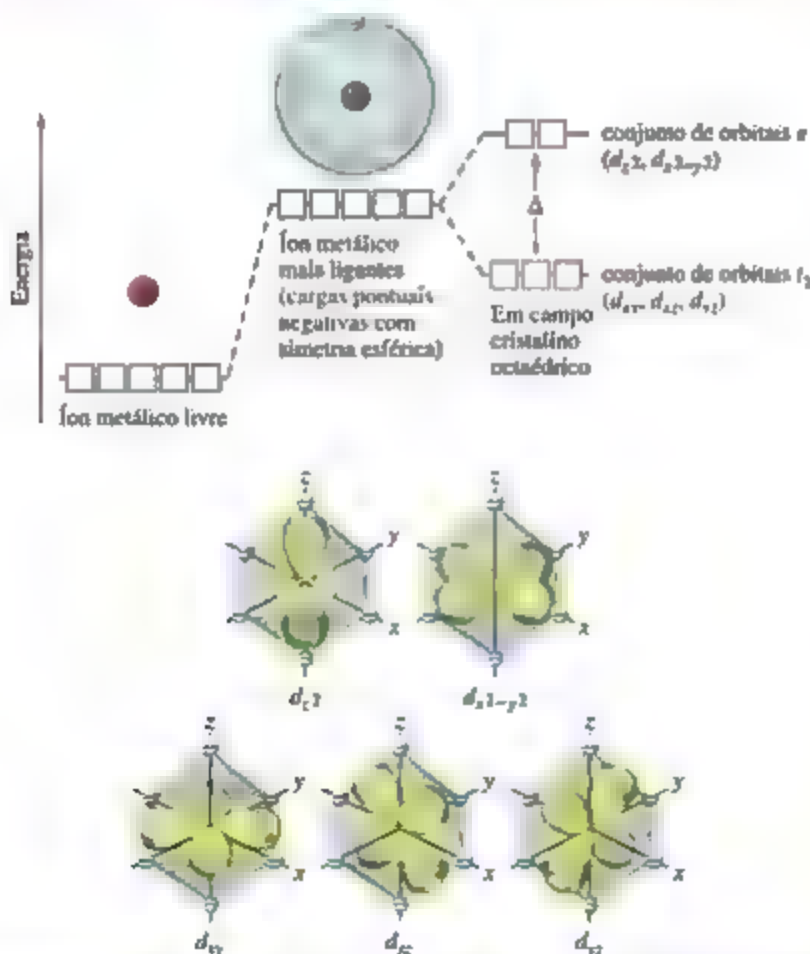



Figura 23.28 Energias dos orbitais *d* em um íon metálico livre, um campo cristalino esfericamente simétrico e um campo cristalino octaédrico.

a presença dessa esfera uniformemente carregada. Consequentemente, as energias dos cinco orbitais *d* aumentam na mesma proporção.

Todavia, essa descrição de energia é apenas uma primeira aproximação porque os ligantes não apresentam distribuição uniforme sobre uma superfície esférica e, por conseguinte, não se aproximam do íon metálico igualmente em todas as direções. Em vez disso, vemos os seis ligantes aproximando-se ao longo dos eixos *x*-, *y*- e *z*-, como mostrado à direita na Figura 23.28. Esse arranjo dos ligantes é chamado de *campo cristalino octaédrico*. Como os orbitais *d* no íon metálico exibem diferentes orientações e formas, nem todos sentem a mesma repulsão por parte dos ligantes e, portanto, nem todos têm a mesma energia sob a influência de um campo cristalino octaédrico. Para perceber o porquê, devemos analisar as formas dos orbitais *d* e como seus lóbulos se orientam em relação aos ligantes.

A Figura 23.28 mostra que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ têm os lóbulos direcionados ao longo dos eixos *x*-, *y*- e *z*-, apontando na direção das cargas pontuais, enquanto os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} têm os lóbulos direcionados *entre* os eixos e, portanto, não apontam diretamente para as cargas. O resultado dessa diferença de orientação — os lóbulos $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} apontam diretamente para as cargas dos ligantes, mas os lóbulos d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} não — é que a energia dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} é maior do que a energia dos orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}. Essa diferença de energia é representada pelas quadrículas vermelhas no diagrama de energia da Figura 23.28

Pode parecer que a energia do orbital $d_{x^2-y^2}$ deva ser diferente daquela do orbital d_{z^2} porque $d_{x^2-y^2}$ tem quatro lóbulos que apontam para os ligantes e d_{z^2} tem apenas dois lóbulos nessa condição. No entanto, o orbital d_{z^2} tem, sim, densidade de elétrons no plano *xy*, representado pelo anel que circunda o ponto onde os dois lóbulos se encontram. Cálculos mais avançados mostram que os dois orbitais têm realmente a mesma energia na presença do campo cristalino octaédrico.

Como os lóbulos apontam diretamente para as cargas negativas dos ligantes, os elétrons nos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do íon metálico são repelidos mais fortemente do que os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}. Disso decorre a separação de energia mostrada na Figura 23.28. Os três orbitais *d* com menor energia são denominados conjunto de orbitais t_2, e os dois orbitais de maior energia são denominados conjunto de orbitais *e*.* A diferença de energia Δ entre os dois conjuntos costuma ser designada como ***energia de desdobramento do campo cristalino***.

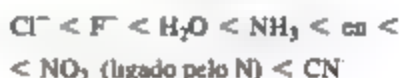
A teoria do campo cristalino ajuda a explicar as cores observadas nos complexos de metais de transição. A diferença de energia Δ entre os conjuntos *e* e t_2 dos orbitais *d* é da mesma ordem de grandeza da energia de um fóton de luz visível. É, portanto, possível um complexo de metal de transição absorver luz visível, que excita um elétron dos orbitais *d* com menor energia para os orbitais *d* com maior energia. No $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, por exemplo, o íon Ti(III) tem configuração eletrônica $[Ar]3d^1$. (Lembre-se de que, de acordo com a Seção 7.4, ao determinar as configurações eletrônicas dos íons de metais de transição, removemos primeiro os elétrons *s*). Ti(III) é, dessa forma, chamado íon d^1. No estado fundamental do $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, o único elétron 3*d* localiza-se em um orbital no conjunto t_2 (**Figura 23.29**). A absorção de luz com um comprimento de onda de 495 nm excita esse elétron até um orbital no conjunto *e*, gerando o espectro de absorção mostrado na Figura 23.26. Como essa transição envolve a excitação de um elétron de um conjunto de orbitais *d* para outro, nós a chamamos de **transição *d-d***. Como observado anteriormente, a absorção da radiação visível que produz essa transição *d-d* faz com que o íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se mostre púrpura.

Reflita

Por que os compostos de Ti(IV) são incolores?

A magnitude da energia de desdobramento do campo cristalino e, por conseguinte, da cor de um complexo depende tanto do metal quanto dos ligantes. Por exemplo, vimos na Figura 23.4 que a cor dos complexos $[M(H_2O)_6]^{2+}$ varia de rosa avermelhado, quando o íon metálico é Co^{2+}, a verde para o Ni^{2+}, a azul-claro para o Cu^{2+}. Se mudarmos os ligantes no íon $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, a cor também vai mudar. O $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ é violeta azulado, enquanto o $[Ni(en)_3]^{2+}$ é púrpura (**Figura 23.30**). Em uma classificação denominada **série espectroquímica**, os ligantes são dispostos por ordem de capacidade de aumentar a energia de desdobramento, como nesta lista abreviada.

$$\xrightarrow{\text{Aumento de } \Delta}$$

$$Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < en <$$
$$< NO_2^- \text{ (ligado pelo N)} < CN^-$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como calcular a diferença de energia entre os orbitais t_2 e *e* deste diagrama?

Figura 23.29 A transição *d-d* no $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é produzida pela absorção de luz de 495 nm.

---

* Os rótulos t_2 para os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} e *e* para os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ decorrem da aplicação de um ramo da matemática chamado *teoria de grupo* para a teoria do campo cristalino. A teoria de grupo pode ser usada para analisar os efeitos da simetria nas propriedades moleculares.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se você fosse usar um ligante L que fosse um ligante de campo mais forte do que a etilenodiamina, que cor se esperaria que tivesse o íon complexo $[NiL_6]^{2+}$?

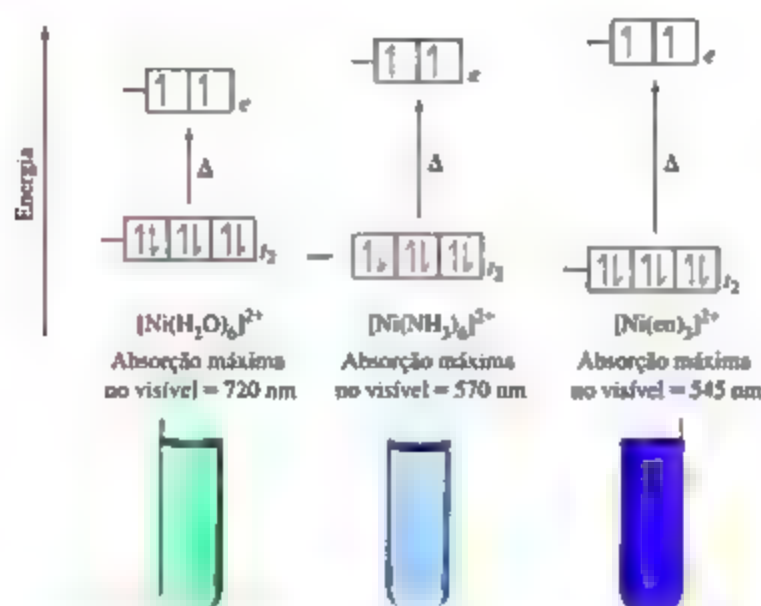



Figura 23.30 Efeito do ligante no desdobramento de campo cristalino. Quanto maior a força do campo cristalino do ligante, maior a diferença de energia Δ entre os conjuntos t_2 e *e* dos orbitais do íon metálico. Isso desloca o comprimento de onda do máximo de absorção para valores menores.

A magnitude de Δ aumenta em um fator de aproximadamente dois da ponta esquerda para a ponta da direita da série espectroquímica. Os ligantes que se localizam no lado mais baixo de Δ da série espectroquímica são chamados *ligantes de campo fraco*; os localizados no lado mais alto de Δ são os *ligantes de campo forte*.

Vamos analisar melhor as cores e o desdobramento do campo cristalino à medida que variamos o ligante na série de complexos Ni^{2+} discutidos anteriormente. Em virtude de o átomo de Ni ter configuração eletrônica $[Ar]3d^8 4s^2$, Ni^{2+} tem a configuração $[Ar]3d^8$ e, portanto, é um íon d^8. O conjunto dos orbitais t_2 contém seis elétrons, dois em cada orbital, enquanto os dois últimos elétrons entram no conjunto de orbitais *e*. Em conformidade com a regra de Hund, cada orbital *e* tem um elétron e ambos os elétrons têm o mesmo *spin*. ∞ (Seção 6.8)

À medida que o ligante varia de H_2O para NH_3 e para etilenodiamina, a série espectroquímica nos diz que o campo cristalino, Δ, exercido pelos seis ligantes deve aumentar. Quando há mais de um elétron nos orbitais *d*, as interações entre os elétrons tornam os espectros de absorção mais complexos do que aquele apresentado para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ na Figura 23.26, o que complica a tarefa de relacionar as variações em Δ com a cor. Com íons d^8 como Ni^{2+}, são observados três picos nos espectros de absorção. Felizmente, para complexos de Ni^{2+} podemos simplificar a análise porque apenas um dos picos cai na região visível do espectro.* Visto que separação de energia Δ está aumentando, o comprimento de onda do pico de absorção deve mudar para um comprimento de onda mais curto. ∞ (Seção 6.3) No caso do $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, o pico de absorção na região visível do espectro atinge um máximo próximo de 720 nm, na região vermelha do espectro. Então, o íon complexo assume a cor complementar — o verde. Para $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, o pico de absorção atinge o máximo em 570 nm perto do limite entre laranja e amarelo. A cor resultante do íon complexo é uma mistura das cores complementares — azul e violeta. Por fim, para o $[Ni(en)_3]^{2+}$, o pico se desloca para um comprimento de onda ainda mais curto, em 540 nm, situado perto do limite entre o verde e o amarelo. A cor púrpura resultante é uma mistura das cores complementares vermelho e violeta.

---

* Os outros dois picos caem nas regiões infravermelho (IV) e ultravioleta (UV) do espectro. Para $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, o pico de IV é encontrado em 1 176 nm e o pico de UV em 388 nm.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS EM COMPLEXOS OCTAÉDRICOS

A teoria do campo cristalino também ajuda a entender as propriedades magnéticas e outras propriedades químicas importantes dos íons de metais de transição. Com base na regra de Hund, supomos que os elétrons sempre ocupem primeiro os orbitais vazios de menor energia e que ocupem um conjunto de orbitais degenerados (mesma energia), um de cada vez, com seus *spins* paralelos. (Seção 6.8) Assim, se temos um complexo octaédrico d^1, d^2 ou d^3, os elétrons entram no conjunto de orbitais t_2 de menor energia, com seus *spins* paralelos. Quando um quarto elétron deve ser adicionado, temos as duas possibilidades mostradas na **Figura 23.31**. o elétron pode entrar em um orbital *e*, onde ele será o único elétron ocupando o orbital, ou tornar-se o segundo elétron ocupando um orbital t_2. Uma vez que a diferença de energia entre os conjuntos t_2 e *e* é exatamente igual à energia de desdobramento Δ, o gasto de energia para ocupar um orbital *e* em vez de um orbital t_2 também é igual a Δ. Assim, a meta de preencher primeiro os orbitais com a menor energia disponível é atingida colocando-se o elétron em um orbital t_2.

Entretanto, existe uma consequência em se fazer isso, pois o elétron deve ser emparelhado com um outro elétron que já ocupa o orbital. A diferença entre a energia necessária para emparelhar um elétron em um orbital ocupado e a energia necessária para colocá-lo em um orbital vazio é chamada **energia de emparelhamento de *spin***. Essa energia se origina do fato de que a repulsão eletrostática entre dois elétrons que compartilham um orbital (e, portanto, devem ter *spins* opostos) é maior do que a repulsão entre dois elétrons que ocupam orbitais diferentes com *spins* paralelos.

Nos complexos de coordenação, a natureza dos ligantes e a carga do íon metálico normalmente desempenham papel importante na determinação de qual dos arranjos de dois elétrons mostrados na Figura 23.31 será usado. Tanto no íon $[CoF_6]^{3-}$ quanto no íon $[Co(CN)_6]^{3-}$, os ligantes têm carga 1−. Entretanto, o íon F^- está na extremidade inferior da série espectroquímica, logo, é um ligante de campo fraco. O íon CN^- está na extremidade superior da série espectroquímica, logo, é um ligante de campo forte, o que significa que ele produz uma diferença de energia Δ maior que o íon F^-. Os desdobramentos nas energias dos orbitais *d* nesses dois complexos são comparados na **Figura 23.32**.

O íon metálico cobalto(III) tem a configuração eletrônica $[Ar]3d^6$, de modo que ambos os complexos na Figura 23.32 são d^6. Vamos imaginar que adicionamos esses seis elétrons, um de cada vez, aos orbitais *d* do íon $[CoF_6]^{3-}$. Os três primeiros entram nos orbitais t_2 de mais baixa energia com seus *spins* paralelos. O quarto elétron poderia se emparelhar em um dos orbitais t_2. Entretanto, o íon F^- é um ligante de campo fraco, de modo que é pequena a diferença de energia Δ entre o conjunto t_2 e o conjunto *e*. Nesse caso, o arranjo no qual o quarto elétron ocupa um dos orbitais *e* é o mais estável. Com base no mesmo argumento sobre energia, o quinto elétron entra no outro orbital *e*. Com todos os cinco orbitais semipreenchidos, o sexto elétron deve ser emparelhado, e a energia necessária para colocar esse sexto elétron em um orbital t_2 é menor do que a energia necessária para colocá-lo em um orbital *e*. Isso resulta em uma configuração eletrônica com quatro elétrons t_2 e dois elétrons *e*.

A Figura 23.32 mostra que a energia de desdobramento do campo cristalino Δ é muito maior no complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$. Nesse caso, a energia de emparelhamento de *spin* é menor que Δ, de modo que o arranjo de menor energia será o com seis elétrons emparelhados nos orbitais t_2.

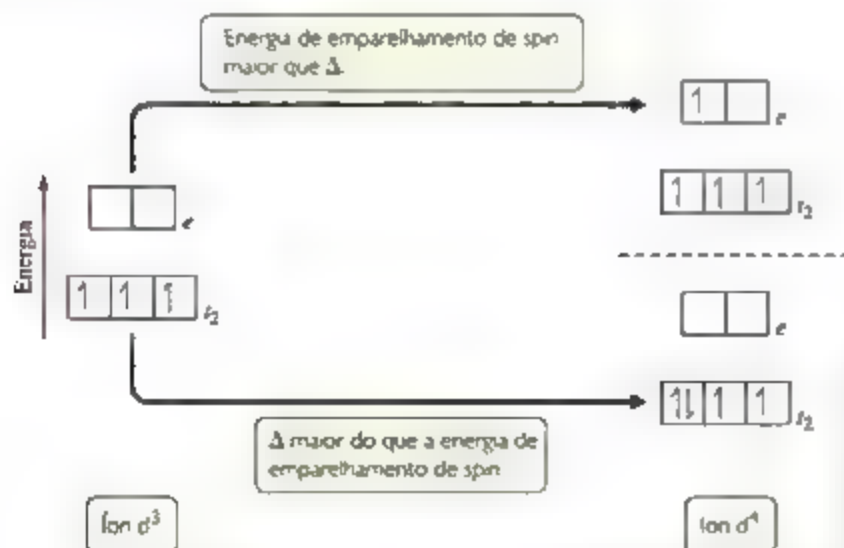



Figura 23.31 Duas possibilidades ao se adicionar um quarto elétron a um complexo octaédrico d^3. Se o quarto elétron ocupará um orbital t_2 ou um orbital *e* dependerá das magnitudes relativas da energia de desdobramento do campo cristalino e da energia de emparelhamento de *spin*.

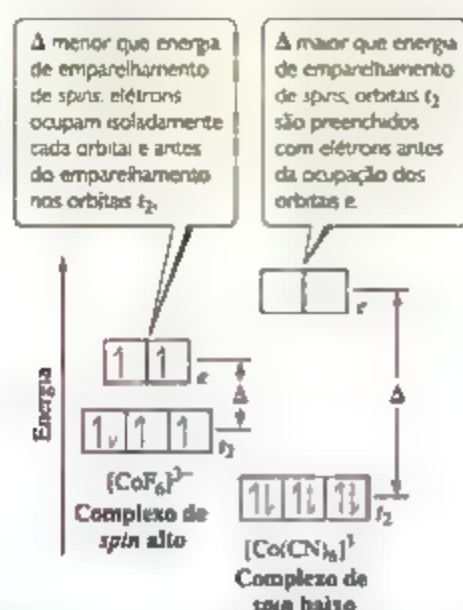



Figura 23.38 Complexos de *spin* alto e *spin* baixo. O íon de *spin* alto $[CoF_6]^{3-}$ tem um ligante de campo fraco e, portanto, um valor pequeno de Δ. O íon de *spin* baixo $[Co(CN)_6]^{3-}$ tem um ligante de campo forte e, portanto, um valor grande de Δ.

O complexo $[CoF_6]^{3-}$ é um **complexo de *spin* alto**, isto é, os elétrons estão ordenados de forma que permanecem desemparelhados tanto quanto possível. O íon $[Co(CN)_6]^{3-}$, por outro lado, é um **complexo de *spin* baixo**, isto é, os elétrons estão ordenados de forma que permaneçam emparelhados tanto quanto possível enquanto ainda seguem a regra de Hund. Essas duas configurações eletrônicas podem ser facilmente observadas ao se medirem as propriedades magnéticas dos complexos. Experimentos demonstram que o $[CoF_6]^{3-}$ tem quatro elétrons desemparelhados enquanto o $[Co(CN)_6]^{3-}$ não tem nenhum. O espectro de absorção também mostra picos correspondentes a diferentes valores de Δ nesses dois complexos.

Reflita

Em complexos octaédricos, para quais configurações dos elétrons *d* é possível ter arranjos de *spin* alto e de *spin* baixo com diferentes números de elétrons desemparelhados?

Nos íons de metais de transição dos períodos 5 e 6 (que têm elétrons de valência 4*d* e 5*d*), os orbitais *d* são maiores do que nos íons do período 4 (que têm apenas elétrons 3*d*). Assim, os íons dos períodos 5 e 6 interagem mais fortemente com os ligantes, resultando em um maior desdobramento de campo cristalino. Consequentemente, os íons metálicos nesses períodos são invariavelmente de *spin* baixo quando na presença de um campo cristalino octaédrico.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.7

A série espectroquímica, o desdobramento de campo cristalino e o magnetismo

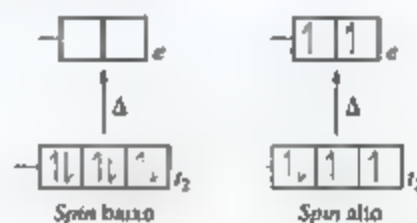
O composto hexaminocobalto(III) é diamagnético e de cor laranja com um único pico de absorção no seu espectro de absorção visível. **(a)** Qual é a configuração eletrônica do íon cobalto(III)? **(b)** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é um complexo de *spin* alto ou um complexo de *spin* baixo? **(c)** Estime o comprimento de onda no qual se pode esperar que a absorção da luz atinja seu máximo. **(d)** Que cor e comportamento magnético seria possível prever para o íon complexo $[Co(en)_3]^{3+}$?

SOLUÇÃO

Analise Temos a cor e o comportamento magnético de um complexo octaédrico de Co com estado de oxidação +3. Devemos usar essas informações para determinar sua configuração eletrônica, estado de *spin* (baixo ou alto) e a cor da luz absorvida. No item (d), devemos usar a série espectroquímica para determinar como suas propriedades vão variar se o ligante NH_3 for substituído pelo etilenodiamino (en).

Planeje (a) A partir do número de oxidação e da tabela periódica, podemos determinar o número de elétrons de valência para Co(III) e, com base nisso, determinar a configuração eletrônica. **(b)** O comportamento magnético pode servir para determinar se esse composto é um complexo de *spin* baixo ou alto. **(c)** Uma vez que há um único pico no espectro de absorção visível, a cor do composto deve ser complementar à cor da luz que é absorvida mais fortemente. **(d)** O etilenodiamino é um ligante de campo mais forte do que NH_3, por isso, esperamos um Δ maior para o $[Co(en)_3]^{3+}$ do que para o $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Resolva (a) Co tem configuração eletrônica de $[Ar]4s^23d^7$ e Co^{3+} possui três elétrons a menos do que Co. Visto que os íons de metais de transição sempre perdem seus elétrons de valência *s*, a configuração eletrônica de Co^{3+} é $[Ar]3d^6$.

(b) Há seis elétrons de valência nos orbitais *d*. O preenchimento dos orbitais t_2 e *e* para complexos tanto de *spin* alto quanto de *spin* baixo é mostrado a seguir. Como o composto é diamagnético, sabemos que todos os elétrons devem ser emparelhados, o que nos permite dizer que o $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ é um complexo de *spin* baixo.

(c) Sabemos que o composto é laranja e que tem um único pico de absorção na região visível do espectro. O composto deve, portanto, absorver a cor complementar do laranja, que é azul. A região azul do espectro varia de aproximadamente 430 a 490 nm. Podemos estimar que o íon complexo absorve em algum ponto no meio da região do azul, perto de 460 nm.
(d) Pela série de espectroquímica, o etilenodiamino é um ligante de campo mais forte do que a amônia. Assim, espera-se maior Δ para $[Co(en)_3]^{3+}$. Visto que o valor de Δ já era maior que a energia de emparelhamento de *spin* para o $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, esperamos que o $[Co(en)_3]^{3+}$ também seja um complexo de *spin* baixo, com uma configuração d^6, de modo que este também será diamagnético. O comprimento de onda em que o complexo absorve luz vai se deslocar para uma energia maior. Se supormos um deslocamento no máximo de absorção de azul para violeta, a cor do complexo será amarela.

Para praticar: exercício 1

Qual dos seguintes íons complexos octaédricos terá o menor número de elétrons desemparelhados? (a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, (b) $[V(H_2O)_6]^{3+}$, (c) $[FeF_6]^{3-}$, (d) $[RhCl_6]^{3-}$, (e) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Para praticar: exercício 2

Consulte as cores dos complexos de Co^{3+} com amônia dados na Tabela 23.3. Com base na variação de cor, pode-se esperar que $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ tenha um Δ maior ou menor do que o $[Co(NH_3)_6]^{3+}$? Essa previsão está de acordo com a série espectroquímica?

COMPLEXOS TETRAÉDRICOS E QUADRÁTICOS PLANOS

Até aqui, analisamos a teoria do campo cristalino apenas para complexos com geometria octaédrica. Quando existem apenas quatro ligantes em um complexo, a geometria costuma ser tetraédrica, exceto no caso especial dos íons metálicos com configuração eletrônica d^8, que abordaremos em breve.

O desdobramento do campo cristalino dos orbitais *d* em complexos tetraédricos difere daquele dos complexos octaédricos. Quatro ligantes equivalentes podem interagir com um íon metálico central de modo mais eficiente pela aproximação ao longo dos vértices de um tetraedro. Nessa geometria, os lóbulos dos dois orbitais *e* apontam para as arestas do tetraedro, exatamente entre os ligantes (**Figura 23.33**). Essa orientação mantém $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} o mais distante possível das cargas pontuais do ligante. Por conseguinte, esses dois orbitais *d* sofrem menos repulsão dos ligantes e permanecem com energia mais baixa do que os outros três orbitais *d*. Os três orbitais t_2 não apontam diretamente para as cargas pontuais do ligante, mas se aproximam mais dos ligantes do que o conjunto *e*; por isso, sentem mais repulsão e têm maior energia. Como vemos na Figura 23.33, o desdobramento dos orbitais *d* em uma geometria tetraédrica é o oposto do que observamos na geometria octaédrica, ou seja, os orbitais *e* agora estão *abaixo* dos orbitais t_2. A energia de desdobramento do campo cristalino Δ é muito menor para complexos tetraédricos do que para os respectivos octaédricos, porque, por um lado, há menos cargas pontuais na geometria tetraédrica e, por outro, nenhum conjunto de orbitais tem lóbulos apontados diretamente para as cargas pontuais do ligante. Os cálculos mostram que para o mesmo íon metálico e o mesmo conjunto de ligantes, Δ para um complexo tetraédrico é cerca de quatro nonos do desdobramento para o complexo octaédrico. Por essa razão, todos os complexos tetraédricos são de *spin* alto; a energia de desdobramento do campo cristalino nunca é grande o suficiente para superar as energias de emparelhamento de *spin*.

Em um complexo quadrático plano, quatro ligantes são ordenados ao redor do íon metálico de modo que as cinco espécies, ligantes e íon metálico, estejam no plano *xy*. Os níveis de energia resultantes dos orbitais *d*

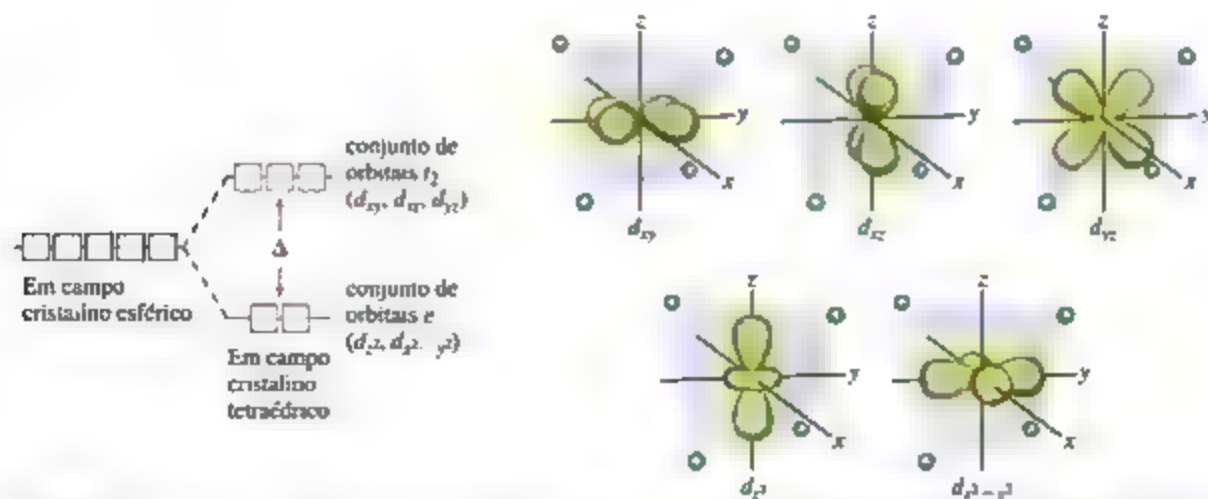



Figura 23.33 Energias dos orbitais *d* em um campo cristalino tetraédrico. O desdobramento dos conjuntos de orbitais t_2 e *e* é invertido em relação ao desdobramento associado a um campo cristalino octaédrico. A energia de desdobramento do campo cristalino Δ é muito menor do que em um campo cristalino octaédrico.

são ilustrados na **Figura 23.34**. Observe em especial que o orbital d_{z^2} tem energia consideravelmente mais baixa que o orbital $d_{x^2-y^2}$. Para entender por que isso acontece, lembre-se de que em um campo octaédrico na Figura 23.28 o orbital d_{z^2} do íon metálico interage com os ligantes posicionados acima e abaixo do plano *xy*. Não há ligantes nessas duas posições em um complexo quadrático plano, o que significa que o orbital d_{z^2} sofre menos repulsão e, assim, permanece em um estado mais estável, de menor energia.

Os complexos quadráticos planos são característicos de íons metálicos com configuração eletrônica d^8. São quase sempre de *spin* baixo, isto é, os oito elétrons estão com *spin* emparelhados para formar um complexo diamagnético. Esse emparelhamento deixa o orbital $d_{x^2-y^2}$ vazio. Tal arranjo eletrônico é muito comum entre os íons de metais mais pesados, como Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ir^{+} e Au^{3+}.

Reflita

Por que em um complexo quadrático plano, os orbitais d_{xz} e d_{yz} têm menor energia do que o orbital d_{xy}?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Para qual orbital *d* (pode haver mais de um) os lóbulos apontam diretamente para os ligantes em um campo cristalino quadrático plano?

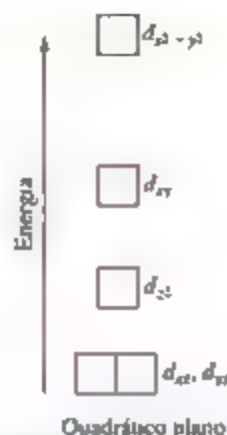



Figura 23.34 Energias dos orbitais *d* em um campo cristalino quadrático plano.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 23.8

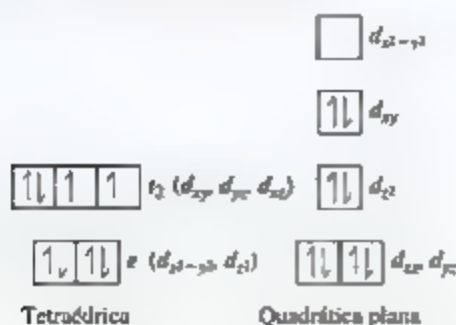
Ocupando orbitais *d* em complexos tetraédricos e quadráticos planos

Os complexos de níquel(II) em que o número de coordenação do metal é 4 exibem geometrias tanto tetraédrica quanto quadrática plana. $[NiCl_4]^{2-}$ é paramagnético, enquanto $[Ni(CN)_4]^{2-}$ é diamagnético. Um desses complexos é quadrático plano e, o outro, tetraédrico. Use os diagramas de desdobramento do campo cristalino apresentados aqui para determinar a geometria de cada complexo.

SOLUÇÃO

Analise Temos dois complexos com Ni^{2+} e suas propriedades magnéticas. Temos também duas possibilidades de geometria molecular e devemos usar os diagramas de desdobramento do campo cristalino dados no livro para determinar a geometria de cada complexo.

Planeje Precisamos determinar o número de elétrons *d* em Ni^{2+} e usar a Figura 23.33 para o complexo tetraédrico e a Figura 23.34 para o complexo quadrático plano.

Resolva O níquel(II) tem a configuração eletrônica $[Ar]3d^8$. Complexos tetraédricos são sempre de *spin* alto, enquanto os complexos quadráticos planos são sempre de *spin* baixo. Assim, a ocupação dos elétrons *d* nas duas geometrias é:

O complexo tetraédrico tem dois elétrons desemparelhados, e o quadrático plano não tem nenhum. Sabemos pela Seção 23.1 que o complexo tetraédrico deve ser paramagnético enquanto o quadrático plano, diamagnético. Portanto, $[NiCl_4]^{2-}$ é tetraédrico, e $[Ni(CN)_4]^{2-}$ é quadrático plano.

Comentário O níquel(II) forma complexos octaédricos com mais frequência do que os quadráticos planos, enquanto os metais d^8 dos períodos 5 e 6 tendem a favorecer a coordenação quadrática plana.

Para praticar: exercício 1

Quantos elétrons desemparelhados podemos prever para o íon tetraédrico $[MnCl_4]^{2-}$? (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5

Para praticar: exercício 2

Existe algum complexo tetraédrico diamagnético que tenha íons de metais de transição com orbitais *d* parcialmente preenchidos? Em caso afirmativo, qual contagem de elétrons leva ao diamagnetismo?

A teoria do campo cristalino fornece uma base para explicar muitas observações além das que abordamos aqui. Essa teoria se baseia nas interações eletrostáticas entre íons e átomos, o que essencialmente implicam ligações iônicas. Entretanto, muitas linhas de evidências mostram que a ligação nos complexos deve ter um certo caráter de covalência. Deste modo, a teoria do orbital molecular (seções 9.7 e 9.8) também pode ser usada para descrever a ligação nos complexos, embora a aplicação da teoria do orbital molecular aos compostos de coordenação esteja fora do objetivo de nossa abordagem. O modelo do campo cristalino, apesar de não ser inteiramente exato em todos os detalhes, fornece uma descrição inicial adequada e útil da estrutura eletrônica dos complexos.

Nas aulas de laboratório de sua disciplina, você provavelmente tem visto muitos compostos coloridos de metais de transição, inclusive aqueles mostrados na **Figura 23.35**. Muitos desses compostos exibem cor por conta das transições *d-d*. Entretanto, existem alguns complexos de metais de transição coloridos, como o íon permanganato violeta (MnO_4^-) e o íon cromato amarelo (CrO_4^{2-}) que têm suas cores resultantes de um tipo bastante diferente de excitação envolvendo os orbitais *d*.

O íon permanganato absorve fortemente a luz visível, com absorção máxima em 565 nm. Visto que o violeta é a cor complementar do amarelo, essa absorção forte na porção amarela do espectro visível é responsável pela aparência violeta dos sais e das soluções do íon. O que acontece durante essa absorção de luz? O íon MnO_4^- é um complexo de Mn(VII), que tem configuração eletrônica d^0. Como tal, a absorção no complexo não pode ser por causa de uma transição *d-d* pois não existem elétrons *d* para excitar! Entretanto, isso não significa que os orbitais *d* não estejam envolvidos na transição. A excitação no íon MnO_4^- deve-se a uma *transição de transferência de carga*, em que um elétron de um dos ligantes oxigênio é excitado para um orbital *d* vazio no íon Mn(VII) (**Figura 23.36**). Em essência, um elétron é transferido de um ligante para o metal, de modo que essa transição é chamada *transferência de carga do ligante para o metal (TCLM)*.

Uma transição TCLM também é responsável pela cor do CrO_4^{2-}, que é um complexo d^0 de Cr(VI).

A Figura 23.35 também mostra um sal do íon perclorato (ClO_4^-). Como MnO_4^-, ClO_4^- é tetraédrico e tem seu átomo central em estado de oxidação +7. Contudo, uma vez que o átomo de Cl não tem orbitais *d* de baixa energia, excitar um elétron requer um fóton mais energético do que para MnO_4^-. A primeira absorção para o ClO_4^- ocorre na região ultravioleta do espectro, assim toda a luz visível é transmitida e o sal fica branco.

Outros complexos exibem excitações de transferência de carga nas quais um elétron do átomo metálico é excitado para um orbital vazio em um ligante. Uma excitação desse tipo é chamada *transferência de carga do metal para o ligante (TCML)*.

Normalmente, as transições de transferência de carga são mais intensas que as *d-d*. Muitos pigmentos contendo metal usados para tintas a óleo, como o amarelo cádmio (CdS), o amarelo cromo ($PbCrO_4$) e o ocre vermelho (Fe_2O_3), têm cores intensas por conta das transições de transferência de carga.

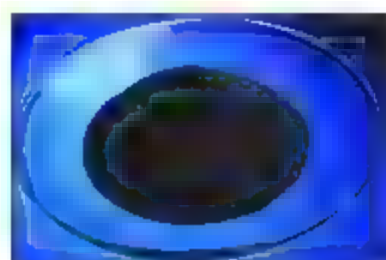
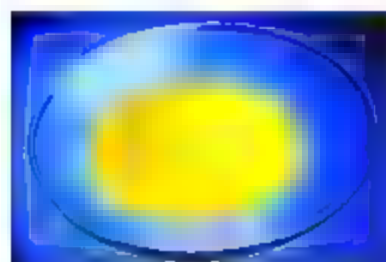
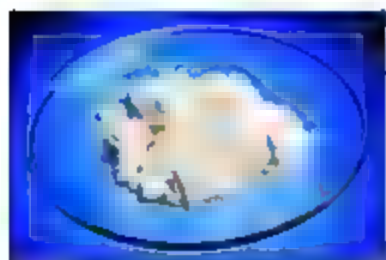
Exercícios relacionados: 23.82, 23.83

$KMnO_4$

K_2CrO_4

$KClO_4$

Figura 23.35 As cores dos compostos podem surgir de transições de transferência de carga. $KMnO_4$ e K_2CrO_4 são coloridos em virtude das transições de transferência de carga ligante—metal nos seus ânions. O ânion perclorato em $KClO_4$ não tem orbitais *d* ocupados, e sua transição de transferência de carga tem energia mais elevada, correspondente à absorção ultravioleta; por isso, parece branco.

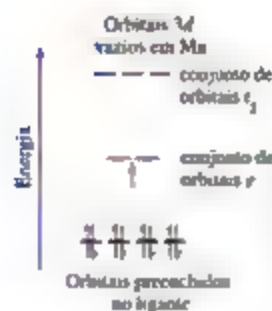



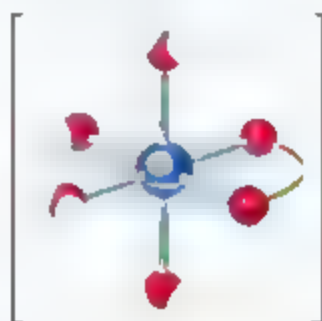
Figura 23.36 A transição de transferência de carga ligante–metal no MnO_4^-. Como indicado pela seta azul, um elétron é excitado a partir de um par não ligante do O para um dos orbitais *d* vazios no Mn.

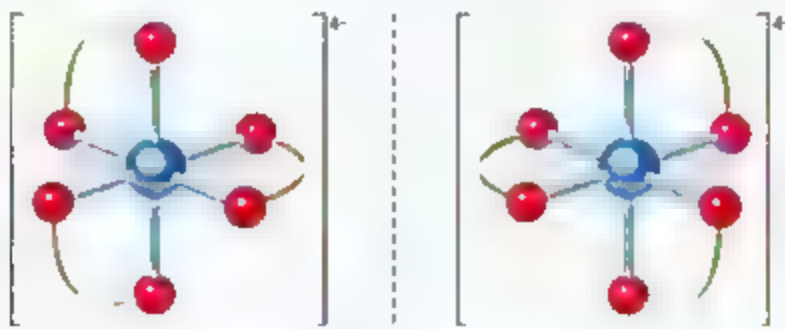
EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

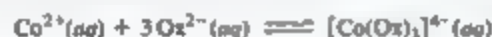
O íon oxalato tem a estrutura de Lewis mostrada na Tabela 23.4. **(a)** Mostre a geometria do complexo formado quando o oxalato se coordena ao cobalto(II), formando $[Co(C_2O_4)(H_2O)_4]$. **(b)** Escreva a fórmula para o sal formado obtido pela coordenação de três íons oxalato ao Co(II), supondo que o contraíon para o balanceamento de cargas seja Na^+. **(c)** Desenhe todos os isômeros geométricos possíveis para o complexo de cobalto formado no item (b). Algum desses isômeros é quiral? Justifique sua resposta. **(d)** A constante de formação do complexo de cobalto(II) obtido pela coordenação de três ânions oxalato, como no item (b), é $5{,}0 \times 10^9$, a constante de formação do complexo de cobalto(II) com três moléculas de *orto*-fenantrolina (Tabela 23.4) é 9×10^{19}. A partir desses resultados, que conclusões podem ser tiradas a respeito das propriedades relativas da basicidade de Lewis dos dois ligantes frente ao cobalto(II)? **(e)** Usando a abordagem descrita No *Exercício resolvido 17.14*, calcule a concentração do íon livre Co(II) aquoso em uma solução contendo inicialmente 0,040 *M* de íon oxalato (*aq*) e 0,0010 *M* de Co^{2+}(*aq*).

SOLUÇÃO

(a) O complexo formado pela coordenação de um íon oxalato é octaédrico:

(b) Como o íon oxalato tem carga 2−, a carga efetiva de um complexo com três ânions oxalato e um íon Co^{2+} é 4−. Portanto, o composto de coordenação tem fórmula $Na_4[Co(C_2O_4)_3]$.

(c) Existe apenas um isômero geométrico. Entretanto, o complexo é quiral, da mesma maneira que o complexo $[Co(en)_3]^{3+}$ (Figura 23.22). Essas duas imagens especulares não são superponíveis, logo existem dois enantiômeros:

(d) O ligante *orto*-fenantrolina é bidentado, como o ligante oxalato, de modo que ambos exibem o efeito quelato. Portanto, podemos concluir que, em relação ao Co^{2+}, a *orto*-fenantrolina é uma base de Lewis mais forte que o oxalato. Essa conclusão é coerente com o que aprendemos sobre bases na Seção 16.7, ou seja, que as bases de nitrogênio costumam ser mais fortes que as de oxigênio. (Lembre-se por exemplo, de que NH_3 é uma base mais forte que H_2O.)

(e) O equilíbrio que devemos considerar envolve três mols de íon oxalato (representado como Ox^{2-}).

$$Co^{2+}(aq) + 3\,Ox^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Co(Ox)_3]^{4-}(aq)$$

A expressão da constante de formação é:

$$K_f = \frac{[[Co(Ox)_3]^{4-}]}{[Co^{2+}][Ox^{2-}]^3}$$

Como K_f é muito grande, podemos supor que basicamente todo o Co^{2+} seja convertido em complexo de oxalato. Sob essa suposição, a concentração final de $[Co(Ox)_3]^{4-}$ é 0,0010 *M* e a do íon oxalato é $[Ox^{2-}] = (0{,}040) - 3(0{,}0010) = 0{,}037$ *M* (três íons Ox^{2-} reagem com cada íon Co^{2+}). Então, temos:

$[Co^{2+}] = xM$, $[Ox^{2-}] \approx 0{,}037\,M$, $[[Co(Ox)_3]^{4-}] \approx 0{,}0010\,M$

Inserindo esses valores na expressão da constante de equilíbrio, temos:

$$K_f = \frac{(0{,}0010)}{x(0{,}037)^3} = 5 \times 10^9$$

Resolvendo para x, obtemos 4×10^{-9} *M*. A partir disso, podemos ver que o oxalato complexou totalmente, deixando apenas uma fração mínima de Co^{2+} presente na solução.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

METAIS DE TRANSIÇÃO (SEÇÃO 23.1) Os elementos metálicos são extraídos de **minerais**, que são substâncias inorgânicas sólidas encontradas na natureza. A **metalurgia** é a ciência e a tecnologia de extrair metais da terra e processá-los para outros usos. Os metais de transição são caracterizados pelo preenchimento incompleto dos orbitais *d*. A presença dos elétrons *d* nos elementos de transição leva a estados de oxidação múltiplos. À medida que prosseguimos por determinada série de metais de transição, a atração entre o núcleo e os elétrons de valência aumenta mais acentuadamente para os elétrons *d* do que para os elétrons *s*. Como resultado, os elementos de transição mais avançados em certo período tendem a adotar estados de oxidação mais baixos.

Os raios atômico e iônico dos metais de transição do período 5 são maiores do que os dos metais do período 4. Os metais de transição dos períodos 5 e 6 têm raios atômico e iônico comparáveis e também se assemelham em outras propriedades. Essa semelhança se deve à **contração lantanídica**.

A presença de elétrons desemparelhados nos orbitais de valência leva a um comportamento magnético interessante nos metais de transição e seus compostos. Em substâncias **ferromagnéticas**, **ferrimagnéticas** e **antiferromagnéticas**, os *spins* dos elétrons desemparelhados nos átomos em um sólido são afetados pelos *spins* dos átomos vizinhos. Em uma substância ferromagnética, os *spins* apontam na mesma direção. Em uma substância antiferromagnética, os *spins* apontam em sentidos opostos e se cancelam. Em uma substância ferrimagnética, os *spins* apontam em sentidos opostos, mas não se cancelam completamente. As substâncias ferromagnéticas e ferrimagnéticas são usadas para se obter ímãs permanentes.

COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO (SEÇÃO 23.2) Os **compostos de coordenação** são substâncias que contêm **complexos metálicos**; os complexos metálicos têm íons metálicos ligados a vários ânions ou moléculas conhecidas como **ligantes**. O íon metálico e seus ligantes constituem a **esfera de coordenação** do complexo. O número de átomos doadores ligados ao íon metálico é o **número de coordenação** do íon metálico. Os números de coordenação mais comuns são 4 e 6; as geometrias de coordenação mais comuns são tetraédrica, quadrática plana e octaédrica.

LIGANTES MAIS COMUNS NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO (SEÇÃO 23.3) Os ligantes que ocupam apenas um sítio na esfera de coordenação são chamados de **ligantes monodentados**. O átomo do ligante que se liga ao íon metálico é o **átomo doador**. Ligantes com dois átomos doadores são os **ligantes bidentados**. Aqueles com três ou mais átomos doadores são os **ligantes polidentados**. Os ligantes bidentados e polidentados também são conhecidos como **agentes quelantes**. Muitas moléculas biologicamente importantes, como as **porfirinas**, são complexos de agentes quelantes. Um grupo correlacionado de pigmentos de plantas, conhecido como **clorofila**, é importante na **fotossíntese**, processo pelo qual as plantas usam a energia solar para converter CO_2 e H_2O em carboidratos.

NOMENCLATURA E ISOMERISMO NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO (SEÇÃO 23.4) Ao nomear compostos de coordenação, o número e o tipo de ligantes ligados ao íon metálico são especificados, assim como o estado de oxidação do íon metálico. Os **isômeros** são compostos com a mesma composição, mas com diferentes arranjos de átomos e, com isso, têm diferentes propriedades. Os **isômeros estruturais** diferem nos arranjos das ligações dos ligantes. O **isomerismo de ligação** ocorre quando um ligante é capaz de se coordenar ao íon metálico por meio de diferentes átomos doadores. Os **isômeros de esfera de coordenação** têm diferentes ligantes na esfera de coordenação. Os **estereoisômeros** são isômeros com os mesmos arranjos de ligação química, mas diferentes arranjos espaciais dos ligantes. As formas mais comuns de estereoisomerismo são o **isomerismo geométrico** e o **isomerismo óptico**. Os isômeros geométricos diferem um do outro nas posições relativas dos átomos doadores na esfera de coordenação; os mais comuns são os isômeros *cis*–*trans*. Os isômeros geométricos diferem um do outro nas propriedades químicas e físicas. Os isômeros ópticos são imagens especulares não superponíveis uma da outra. Os isômeros ópticos, ou **enantiômeros**, são **quirais**, o que significa que possuem um "efeito de anisotropia" específico e diferem entre si apenas na presença de um ambiente quiral. Os isômeros ópticos podem ser distinguidos um do outro por interações com o plano da luz polarizada; as soluções de um isômero gira o plano de polarização para a direita (**dextrorrotatório**), e as soluções de sua imagem especular giram o plano para a esquerda (**levorrotatório**). As moléculas quirais, por isso, são **opticamente ativas**. Uma mistura de 50−50 de dois isômeros ópticos não gira o plano da luz polarizada e é conhecida como **racêmica**.

COR E MAGNETISMO NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO (SEÇÃO 23.5) Uma substância tem determinada cor porque reflete ou transmite a luz daquela cor ou, então, absorve a luz da **cor complementar**. A quantidade de luz absorvida por uma amostra em função do comprimento de onda é conhecida como **espectro de absorção**. A luz absorvida fornece energia para excitar os elétrons para estados de maior energia.

É possível determinar o número de elétrons desemparelhados em um complexo a partir de seu grau de paramagnetismo. Compostos sem elétrons desemparelhados são diamagnéticos.

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO (SEÇÃO 23.6) A **teoria do campo cristalino** explica com sucesso muitas propriedades dos compostos de coordenação, inclusive sua cor e magnetismo. De acordo com essa teoria, a interação entre o íon metálico e o ligante é eletrostática. Visto que alguns orbitais *d* apontam diretamente para os ligantes, enquanto outros apontam entre eles, os ligantes desdobram as energias dos orbitais *d* do metal. Para um complexo octaédrico, os orbitais *d* são desdobrados em um conjunto de três orbitais degenerados de mais baixa energia (o conjunto t_2) e um conjunto de dois orbitais degenerados de mais alta energia (o conjunto *e*). A luz visível pode provocar **transição d-d**, em que um elétron é excitado de um orbital *d* de menor energia para um orbital *d* de maior energia. A **série espectroquímica** ordena os ligantes por ordem de sua capacidade de desdobrar as energias dos orbitais *d* em complexos octaédricos.

Os ligantes de campo forte criam um desdobramento de energias dos orbitais *d* que é grande o suficiente para superar a **energia de emparelhamento de *spin***. Então, os elétrons *d* preferencialmente se emparelham nos orbitais de menor energia, produzindo um **complexo de *spin* baixo**. Quando os ligantes exercem um campo cristalino fraco, o desdobramento dos orbitais *d* é pequeno. Os elétrons, assim, ocupam os orbitais *d* de maior energia em vez de se emparelharem no conjunto de orbitais de menor energia, produzindo um **complexo de *spin* alto**.

A teoria do campo cristalino também se aplica aos complexos tetraédricos e quadráticos planos, o que leva a diferentes padrões de desdobramento dos orbitais *d*. Em um campo cristalino tetraédrico, esse desdobramento é exatamente o oposto do caso octaédrico, além de ser muito menor, de forma que os complexos tetraédricos são sempre de *spin* alto.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Descrever as propriedades periódicas de raios e estados de oxidação dos íons de metais de transição, incluindo a origem e o efeito da contração lantanídica (Seção 23.1).
- Determinar o número de oxidação e o número de elétrons *d* de íons metálicos em complexos (Seção 23.2).
- Identificar os ligantes mais comuns e distinguir entre ligantes quelantes e não quelantes (Seção 23.3).
- Nomear compostos de coordenação mediante sua fórmula e escrever a fórmula em função do nome (Seção 23.4).
- Reconhecer e desenhar os isômeros geométricos de um complexo (Seção 23.4).
- Reconhecer e desenhar os isômeros ópticos de um complexo (Seção 23.4).
- Usar a teoria do campo cristalino para explicar as cores e determinar o número de elétrons desemparelhados em um complexo (seções 23.5 e 23.6).

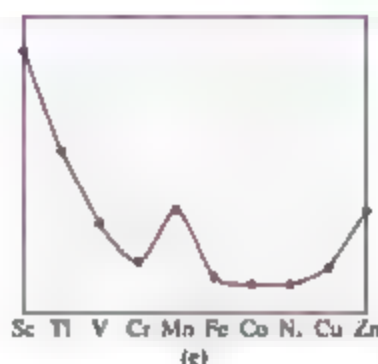
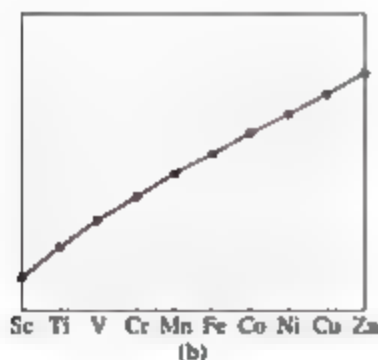
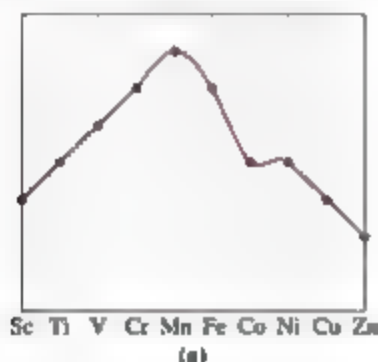
EXERCÍCIOS SELECIONADOS

VISUALIZANDO CONCEITOS

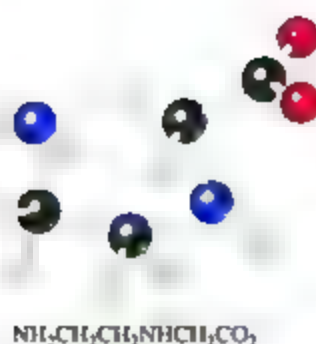
23.1 Os três gráficos a seguir mostram a variação no raio, carga nuclear efetiva e estado de oxidação máxima dos metais de transição do período 4. Em cada parte a seguir, identifique qual é a propriedade representada. [Seção 23.1]

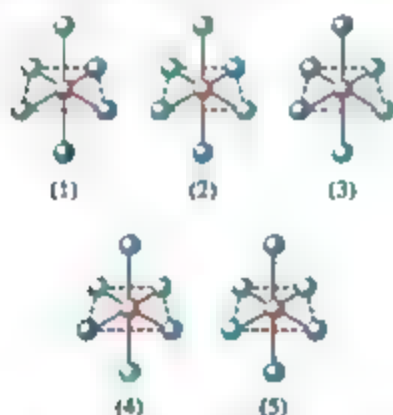
(a)

(b)

(c)

23.2 Desenhe a estrutura do $Pt(en)Cl_2$ e use-a para responder às seguintes perguntas: **(a)** Qual é o número de coordenação da platina neste complexo? **(b)** Qual é a geometria da coordenação? **(c)** Qual é o estado de oxidação da platina? **(d)** Quantos elétrons desemparelhados existem? [Seções 23.2 e 23.6]

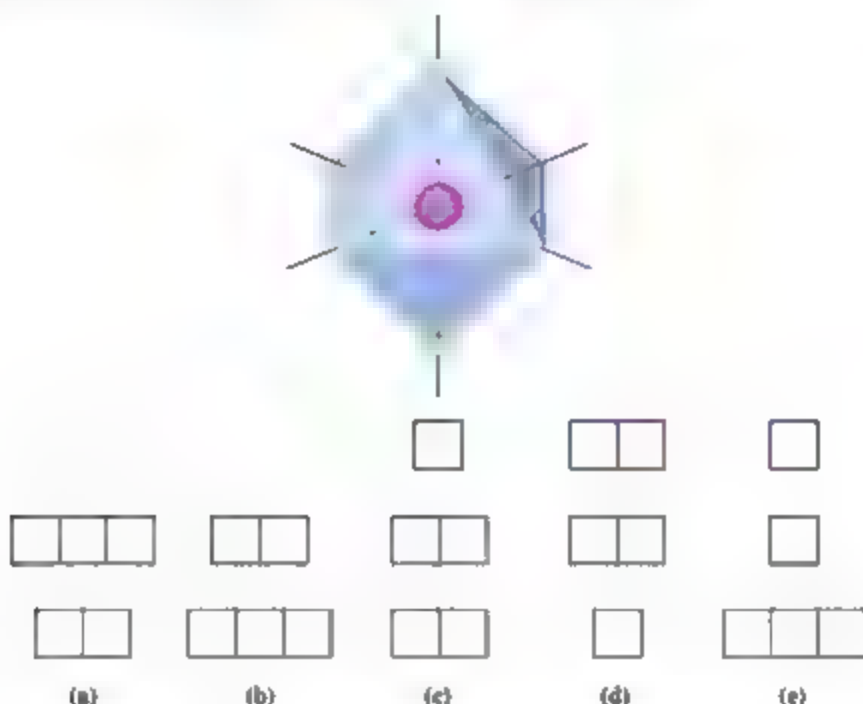
23.3 Desenhe a estrutura de Lewis para o ligante mostrado a seguir. **(a)** Quais átomos podem atuar como doadores? Classifique este ligante como monodentado, bidentado ou polidentado. **(b)** Quantos destes ligantes são necessários para preencher a esfera de coordenação em um complexo octaédrico? [Seção 23.2]

$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CO_2$

23.4 O íon complexo mostrado a seguir tem carga 1−. Dê o nome deste íon complexo. [Seção 23.4]

23.5 Existem dois isômeros geométricos de complexos octaédricos do tipo MA_3X_3, onde *M* é um metal e *A* e *X* são ligantes monodentados. Dos complexos mostrados aqui, quais são idênticos ao (1) e quais são os isômeros geométricos de (1)? [Seção 23.4]

23.6 Qual dos complexos mostrados a seguir são quirais? [Seção 23.4]

23.7 Cada uma das soluções mostradas aqui tem um espectro de absorção com um único pico de absorção como o mostrado na Figura 23.26. Qual cor cada solução absorve mais fortemente? [Seção 23.5]

23.8 Qual destes diagramas de desdobramento de campo cristalino representa: (a) um complexo octaédrico de Fe^{3+} de campo fraco, (b) um complexo octaédrico de Fe^{3+} de campo forte, (c) um complexo tetraédrico de Fe^{3+}, (d) um complexo tetraédrico de Ni^{2+}? (Os diagramas não indicam a magnitude relativa de Δ.) [Seção 23.6]

23.9 No campo cristalino linear mostrado aqui, as cargas negativas estão sobre o eixo *z*. Usando a Figura 23.28 como guia, determine qual das seguintes opções descreve melhor o desdobramento dos orbitais *d* em um campo cristalino linear. [Seção 23.6]

23.10 Dois complexos de Fe(II) têm *spin* baixo, mas ligantes diferentes. A solução de um é verde, enquanto a solução de outro é vermelha. Qual solução deve conter o complexo que possui o ligante de campo mais forte? [Seção 23.6]

METAIS DE TRANSIÇÃO (SEÇÃO 23.1)

23.11 Qual das seguintes tendências periódicas a contração lantanídica explica? **(a)** Os raios atômicos dos metais de transição primeiro diminuem e depois aumentam quando se movem horizontalmente em cada período. **(b)** Ao formar íons, os metais de transição perdem seus elétrons de valência dos orbitais *s* antes dos *d*. **(c)** Os raios dos metais de transição do período 5 (Y−Cd) são muito semelhantes aos raios dos metais de transição do período 6 (Lu−Hg).

23.12 Qual tendência periódica é responsável pela observação de que o estado de oxidação máximo dos elementos de metais de transição atinge seus picos próximos aos grupos 7B e 8B? **(a)** O número de elétrons de valência atinge um máximo no grupo 8B. **(b)** A carga nuclear efetiva aumenta quando nos movemos para a esquerda ao longo de cada período. **(c)** Os raios dos elementos de metais de transição atingem um mínimo para o grupo 8B e, conforme o tamanho dos átomos diminui, torna-se mais fácil remover elétrons.

23.13 Para cada um dos seguintes compostos determine a configuração eletrônica do íon de metal de transição. **(a)** TiO, **(b)** TiO_2, **(c)** NiO, **(d)** ZnO.

23.14 Entre os metais de transição do período 4 (Sc−Zn), quais elementos não formam íons com orbitais 3*d* parcialmente preenchidos?

23.15 Escreva as configurações eletrônicas de estado fundamental para **(a)** Ti^{3+}, **(b)** Ru^{2+}, **(c)** Au^{3+}, **(d)** Mn^{4+}.

23.16 Quantos elétrons estão nos orbitais de valência *d* nestes íons de metais de transição? **(a)** Co^{3+}, **(b)** Cu^{+}, **(c)** Cd^{2+}, **(d)** Os^{3+}.

23.17 Que tipo de substância é atraído por um campo magnético, uma substância diamagnética ou uma substância paramagnética?

23.18 Que tipo de material magnético não pode ser usado para fabricar ímãs permanentes: uma substância ferromagnética, uma substância antiferromagnética ou uma substância ferrimagnética?

23.19 Que tipo de magnetismo é exibido pelo diagrama a seguir?

23.20 Os óxidos mais importantes de ferro são a magnetita, Fe_3O_4, e a hematita, Fe_2O_3. **(a)** Quais são os estados de oxidação do ferro nesses compostos? **(b)** Um desses óxidos de ferro é ferrimagnético, e o outro é antiferromagnético. Qual óxido de ferro deve mostrar que tipo de magnetismo? Explique sua resposta.

COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO (SEÇÃO 23.2)

23.21 **(a)** Usando a definição de valência de Werner, qual propriedade é o mesmo que o número de oxidação, *valência primária* ou *valência secundária*? **(b)** Qual termos normalmente usamos para o outro tipo de valência? **(c)** Por que a molécula de NH_3 pode servir como um ligante, mas a molécula de BH_3 não pode?

23.22 **(a)** Qual é o significado do termo *número de coordenação* quando aplicado a complexos de metal? **(b)** Dê um exemplo de um ligante que é neutro e de outro que tem carga negativa. **(c)** Pode-se esperar que ligantes com carga positiva sejam comuns? Explique sua resposta. **(d)** Que tipo de ligação química é característica em compostos de coordenação? Ilustre com o composto $Co(NH_3)_6Cl_3$. **(e)** Quais são os números de coordenação mais comuns para os complexos metálicos?

23.23 Um complexo é escrito como $NiBr_2 \cdot 6\ NH_3$. **(a)** Qual é o estado de oxidação do átomo de Ni nesse complexo? **(b)** Qual é o provável número de coordenação do complexo? **(c)** Se o complexo for tratado com $AgNO_3(aq)$ em excesso, quantos mols de AgBr irão precipitar por mol de complexo?

23.24 Os cristais de cloreto de cromo(III) hidratado são verdes, têm a fórmula empírica $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ e são altamente solúveis. **(a)** Escreva o íon complexo existente nesse composto. **(b)** Se o complexo for tratado com excesso de $AgNO_3(aq)$, quantos mols de AgCl irão precipitar por mol de $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ dissolvido em solução? **(c)** Cristais de cloreto de cromo(III) anidro têm coloração violeta e são insolúveis em solução aquosa. A geometria de coordenação do cromo nesses cristais é octaédrica, ou seja, quase sempre o caso para Cr^{3+}. Como pode ser esse o caso quando a razão de Cr para Cl não é 1:6?

23.25 Indique o número de coordenação e o estado de oxidação do metal para cada um destes complexos:

(a) $Na_2[CdCl_4]$

(b) $K_2[MoOCl_4]$

(c) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

(d) $[Ni(CN)_5]^{3-}$

(e) $K_3[V(C_2O_4)_3]$

(f) $[Zn(en)_2]Br_2$

23.26 Indique o número de coordenação e o número de oxidação do metal para cada um destes complexos:

(a) $K_3[Co(CN)_6]$

(b) $Na_2[CdBr_4]$

(c) $[Pt(en)_3](ClO_4)_4$

(d) $[Co(en)_2(C_2O_4)]^+$

(e) $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

(f) $[Cu(bipy)_2I]I$

LIGANTES MAIS COMUNS NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO (SEÇÃO 23.3)

23.27 **(a)** Qual é a diferença entre um ligante monodentado e outro bidentado? **(b)** Quantos ligantes bidentados são necessários para preencher a esfera de coordenação de um complexo hexacoordenado? **(c)** Diz-se que determinada molécula pode funcionar como um ligante tridentado. Com base nessa afirmativa, o que se sabe sobre a molécula?

23.28 Para cada um dos ligantes polidentados, determine (i) o número máximo de sítios de coordenação que cada ligante pode ocupar em um único íon metálico, e (ii) o número e o tipo de átomos doadores no ligante: **(a)** etilenodiamino (en); **(b)** bipiridil (bipy); **(c)** ânion oxalato ($C_2O_4^{2-}$); **(d)** íon 2− da molécula porfina (Figura 23.13); **(e)** $[EDTA]^{4-}$

23.29 Os ligantes polidentados podem variar no número de posições de coordenação que ocupam. Em cada um dos seguintes itens, identifique o ligante polidentado presente e o provável número de posições de coordenação que ele ocupa.

(a) $[Co(NH_3)_4(o\text{-fen})]Cl_3$

(b) $[Cr(C_2O_4)(H_2O)_4]Br$

(c) $[Cr(EDTA)(H_2O)]^-$

(d) $[Zn(en)_2](ClO_4)_2$

23.30 Indique o provável número de coordenação do metal em cada um dos seguintes complexos:

(a) $[Rh(bipy)_3](NO_3)_3$

(b) $Na_3[Co(C_2O_4)_2Cl_2]$

(c) $[Cr(o\text{-fen})_3](CH_3COO)_3$

(d) $Na_2[Co(EDTA)Br]$

23.31 **(a)** Qual é o significado do termo *efeito quelato*? **(b)** Qual fator termodinâmico costuma ser responsável pelo efeito quelato? **(c)** Por que os ligantes polidentados são chamados *agentes sequestrantes*?

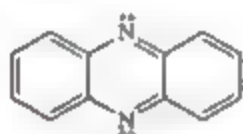
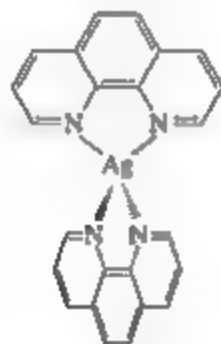
23.32 A *piridina* (C_5H_5N), abreviada como *py*, é a molécula:

(a) Por que a piridina é considerada um ligante monodentado?

(b) Considere a seguinte reação de equilíbrio:

$$[Ru(py)_4(bipy)]^{2+} + 2\ py \rightleftharpoons [Ru(py)_6]^{2+} + bipy$$

Qual poderia ser a magnitude da constante de equilíbrio? Explique sua resposta.

23.33 Verdadeiro ou falso? O ligante a seguir pode atuar como um ligante bidentado?

23.34 Quando se reage o nitrato de prata com a base molecular *orto*-fenantrolina, são formados cristais incolores que contêm o complexo de metal de transição mostrado a seguir. **(a)** Qual é a geometria de coordenação da prata nesse complexo? **(b)** Supondo-se que não ocorra nem oxidação nem redução durante a reação, qual é a carga do complexo mostrado aqui? **(c)** Pode-se esperar a presença de íons nitrato no cristal? **(d)** Escreva uma fórmula para o composto que se forma nessa reação. **(e)** Use a nomenclatura aceita para escrever o nome deste composto.

NOMENCLATURA E ISOMERISMO NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO (SEÇÃO 23.4)

23.35 Escreva a fórmula de cada um dos seguintes compostos, certificando-se de usar colchetes para indicar a esfera de coordenação:

(a) nitrato de hexaminocromo(III)

(b) sulfato de tetraminocarbonatocobalto(III)

(c) brometo de diclorobis(etilenodiamino)platina(IV)

(d) diaquotetrabromovanadato(III) de potássio

(e) tetraiodomercurato(II) de bis(etilenodiamino)zinco(II)

23.36 Escreva a fórmula de cada um dos seguintes compostos, certificando-se de usar colchetes para indicar a esfera de coordenação:

(a) perclorato de tetraaquodibromomanganês(III)

(b) cloreto de bis(bipiridil)cádmio(II)

(c) tetrabromo(orto-fenantrolina)cobaltato(III) de potássio

(d) diaminotetracianocromato(III) de césio

(e) tris(oxalato)cobaltato(III) de tris(etilenodiamino)ródio(III)

23.37 Escreva os nomes dos seguintes compostos usando as regras de nomenclatura padrão para complexos de coordenação:

(a) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$

(b) $K_2[TiCl_6]$

(c) $MoOCl_4$

(d) $[Pt(H_2O)_4(C_2O_4)]Br_2$

23.38 Escreva os nomes para os seguintes compostos de coordenação.

(a) $[Cd(en)Cl_2]$

(b) $K_4[Mn(CN)_6]$

(c) $[Cr(NH_3)_5(CO_3)]Cl$

(d) $[Ir(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_3$

23.39 Considere estes três complexos:

(Complexo 1) $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$

(Complexo 2) $[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$

(Complexo 3) $[V(en)_2Cl_2]^+$

Qual dos três complexos pode ter **(a)** isômeros geométricos, **(b)** isômeros de ligação, **(c)** isômeros ópticos, **(d)** isômeros de esfera de coordenação?

23.40 Considere estes três complexos:

(Complexo 1) $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$

(Complexo 2) $[Co(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$

(Complexo 3) $CoClBr \cdot 5\ NH_3$

Qual dos três complexos pode ter **(a)** isômeros geométricos, **(b)** isômeros de ligação, **(c)** isômeros ópticos, **(d)** isômeros de esfera de coordenação?

23.41 Um complexo tetracoordenado MA_2B_2 é preparado, e descobre-se que ele tem dois isômeros diferentes. É possível, a partir dessa informação, determinar se o complexo é quadrático plano ou tetraédrico? Caso seja, qual é ele?

23.42 Considere um complexo octaédrico MA_3B_3. Quantos isômeros geométricos são esperados para esse composto? Algum dos isômeros será opticamente ativo? Caso seja, qual deles?

23.43 Esboce todos os possíveis estereoisômeros de (a) $[Cd(H_2O)_2Cl_2]$ tetraédrico; (b) $[IrCl_2(PH_3)_2]^-$ quadrático plano; (c) $[Fe(o\text{-}fen)_2Cl_2]^+$ octaédrico.

23.44 Esboce todos os estereoisômeros possíveis de (a) $[Rh(bipy)(o\text{-}fen)_2]^{3+}$, (b) $[Co(NH_3)_3(bipy)Br]^{2+}$, (c) $[Pd(en)(CN)_2]$ quadrático plano.

COR E MAGNETISMO NA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO; TEORIA DO CAMPO CRISTALINO (SEÇÕES 23.5 E 23.6)

23.45 (a) Se um complexo absorve a luz em 610 nm, qual cor pode-se esperar que o complexo tenha? (b) Qual é a energia em Joules de um fóton com comprimento de onda de 610 nm? (c) Qual é a energia dessa absorção em kJ/mol?

23.46 (a) Um complexo absorve fótons com uma energia de $4{,}51 \times 10^{-19}$ J. Qual é o comprimento de onda desses fótons? (b) Se esse é o único ponto no espectro visível onde o complexo absorve luz, qual cor pode-se esperar que o complexo tenha?

23.47 Identifique cada um dos seguintes complexos de coordenação como diamagnético ou paramagnético:

(a) $[ZnCl_4]^{2-}$

(b) $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$

(c) $[V(H_2O)_6]^{3+}$

(d) $[Ni(en)_3]^{2+}$

23.48 Identifique cada um dos seguintes complexos de coordenação como diamagnético ou paramagnético:

(a) $[Ag(NH_3)_2]^+$

(b) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ quadrático plano

(c) $[Ru(bipy)_3]^{2+}$

(d) $[CoCl_4]^{2-}$

23.49 Na teoria do campo cristalino, os ligantes são modelados com cargas pontuais negativas. Qual é a base dessa suposição, e como ela se relaciona com a natureza das ligações metal–ligante?

23.50 Os lóbulos de quais orbitais *d* apontam diretamente entre os ligantes em uma (a) geometria octaédrica, (b) geometria tetraédrica?

23.51 (a) Esboce um diagrama que mostre a definição da *energia de desdobramento do campo cristalino* (Δ) para um campo cristalino octaédrico. (b) Qual é a relação entre a ordem de grandeza de Δ e a energia de transição *d-d* para um complexo d^1? (c) Sabendo que um complexo d^1 tem absorção máxima em 545 nm, calcule Δ em kJ/mol.

23.52 Como mostra a Figura 23.26, a transição *d-d* do $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ produz absorção máxima em aproximadamente 500 nm. (a) Qual é a magnitude de Δ para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ em kJ/mol? (b) Como a magnitude de Δ variaria se os ligantes H_2O em $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ fossem substituídos por ligantes NH_3?

23.53 As cores dos minerais de cobre malaquita (verde) e azurita (azul) provêm de uma única transição *d-d* em cada composto. (a) Qual é a configuração eletrônica do íon cobre nesses minerais? (b) Com base em suas cores, em qual composto podemos supor que o desdobramento do campo cristalino Δ seja maior?

23.54 A cor e o comprimento de onda da absorção máxima do $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ e $[Ni(en)_3]^{2+}$ são dados na Figura 23.30. O máximo de absorção para o íon $[Ni(bipy)_3]^{2+}$ ocorre em cerca de 520 nm. (a) Que cor pode-se esperar para o íon $[Ni(bipy)_3]^{2+}$? (b) Com base nesses dados, em que posição o bipy poderia ser colocado na série espectroquímica?

23.55 Dê o número de elétrons (valência) *d* associado aos íons metálicos centrais em cada um dos complexos a seguir: (a) $K_3[TiCl_6]$, (b) $Na_3[Co(NO_2)_6]$, (c) $[Ru(en)_3]Br_3$, (d) $[Mo(EDTA)]ClO_4$, (e) $K_3[ReCl_6]$.

23.56 Dê o número de elétrons (valência) *d* associado aos íons metálicos centrais em cada um dos complexos a seguir: (a) $K_3[Fe(CN)_6]$, (b) $[Mn(H_2O)_6](NO_3)_2$, (c) $Na[Ag(CN)_2]$, (d) $[Cr(NH_3)_4Br_2]ClO_4$, (e) $[Sr(EDTA)]^{2-}$.

23.57 Um colega de classe diz: "Um ligante de campo fraco geralmente significa que o complexo é de *spin* alto". Ele está correto? Explique sua resposta.

23.58 Um colega de classe diz: "Um ligante de campo forte significa que o ligante se liga fortemente ao íon metálico". Ele está correto? Explique sua resposta.

23.59 Para cada um dos seguintes metais, escreva a configuração eletrônica do átomo e de seu íon 2+: (a) Mn; (b) Ru; (c) Rh. Desenhe o diagrama de níveis de energia do campo cristalino para os orbitais *d* de um complexo octaédrico e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada íon 2+, supondo um complexo de campo forte. Quantos elétrons desemparelhados existem em cada caso?

23.60 Para cada um dos seguintes metais, escreva a configuração eletrônica do átomo e de seu íon 3+: (a) Fe; (b) Mo; (c) Co. Desenhe o diagrama de níveis de energia do campo cristalino para os orbitais *d* de um complexo octaédrico e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada íon 3+, supondo um complexo de campo fraco. Quantos elétrons desemparelhados existem em cada caso?

23.61 Desenhe os diagramas de níveis de energia do campo cristalino e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada um dos seguintes itens: (a) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (quatro elétrons desemparelhados); (b) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (*spin* alto); (c) $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ (*spin* baixo); (d) $[IrCl_6]^{2-}$ (*spin* baixo); (e) $[Cr(en)_3]^{3+}$; (f) $[NiF_6]^{4-}$.

23.62 Desenhe os diagramas de níveis de energia do campo cristalino e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada um dos seguintes itens:

(a) $[VCl_6]^{3-}$; (b) $[FeF_6]^{3-}$ (um complexo de *spin* alto); (c) $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ (um complexo de *spin* baixo); (d) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico); (e) $[PtBr_6]^{2-}$; (f) $[Ti(en)_3]^{2+}$.

23.63 O complexo $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ tem cinco elétrons desemparelhados. Esboce o diagrama de níveis de energia para os orbitais *d* e indique o preenchimento de elétrons para esse íon complexo. O íon é um complexo de *spin* alto ou de *spin* baixo?

23.64 O íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tem um elétron desemparelhado, enquanto $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ tem cinco elétrons desemparelhados. A partir desses resultados, o que se pode concluir sobre o *spin* de cada complexo: alto ou baixo? O que se pode afirmar sobre a posição do NCS^- na série espectroquímica?

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

23.65 A *temperatura de Curie* é aquela em que um sólido ferromagnético passa de ferromagnético a paramagnético, e para o níquel a temperatura de Curie é de 354 °C. Sabendo disso, você amarra um barbante a dois clipes de papel feitos de níquel e os segura perto de um ímã permanente. O ímã atrai os clipes, como mostra a primeira foto a seguir. Então, você aquece um dos clipes com um isqueiro, fazendo-o cair (foto de baixo). Explique o que aconteceu.

23.66 Explique por que os metais de transição dos períodos 5 e 6 têm raios quase idênticos em cada grupo.

23.67 Com base nos valores de condutância molar listados aqui para uma série de complexos de platina(IV), escreva a fórmula para cada complexo de modo a mostrar quais ligantes estão na esfera de coordenação do metal. Como exemplo, as condutâncias molares de NaCl e $BaCl_2$ são 107 ohm^{-1} e 197 ohm^{-1}, respectivamente.

Complexo	Condutância molar (ohm^{-1})* de uma solução de 0,050 mol/L
$Pt(NH_3)_6Cl_4$	523
$Pt(NH_3)_4Cl_4$	228
$Pt(NH_3)_3Cl_4$	97
$Pt(NH_3)_2Cl_4$	0
$KPt(NH_3)Cl_5$	108

*Ohm é uma unidade de resistência; condutância é o inverso da resistência.

23.68 **(a)** Um composto com fórmula $RuCl_3 \cdot 5\ H_2O$ é dissolvido em água, formando uma solução de cor aproximada à do sólido. Logo após a formação da solução, a adição de um excesso de $AgNO_3(aq)$ forma 2 mols de AgCl sólido por mol de complexo. Escreva a fórmula para o composto, mostrando quais ligantes têm maior probabilidade de estarem presente na esfera de coordenação. **(b)** Depois que uma solução de $RuCl_3 \cdot 5\ H_2O$ ficou em repouso por cerca de um ano, a adição de $AgNO_3(aq)$ precipita 3 mols de AgCl por mol de complexo. O que aconteceu a seguir?

23.69 Esboce a estrutura do complexo em cada um dos seguintes compostos e dê o nome completo do composto:

(a) *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$

(b) $Na_2[Ru(H_2O)Cl_5]$

(c) *trans*-$NH_4[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

(d) *cis*-$[Ru(en)_2Cl_2]$

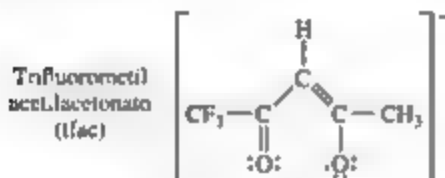
23.70 (a) Quais íons complexos no *Exercício 23.69* têm um plano especular? (b) Algum deles tem isômeros ópticos?

23.71 A molécula *dimetilfosfinoetano* [$(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$, abreviada como dmpe] é usada como um ligante para alguns complexos que funcionam como catalisadores. Um complexo que contém esse ligante é $Mo(CO)_4$(dmpe). (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o dmpe e compare-o com a etilenodiamina como um ligante de coordenação. (b) Determine o estado de oxidação do Mo em $Na_2[Mo(CN)_2(CO)_2(dmpe)]$. (c) Desenhe a estrutura do $[Mo(CN)_2(CO)_2(dmpe)]^{2-}$, incluindo todos os isômeros possíveis.

23.72 Apesar de a configuração cis ser conhecida para $[Pt(en)Cl_2]$, nenhuma forma trans é conhecida. (a) Explique por que o composto trans não é possível. (b) Seria mais provável que ($NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$) em vez de en ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) forme o composto trans? Explique sua resposta.

23.73 O íon acetilacetonato forma complexos muito estáveis com muitos íons metálicos. Ele age como um ligante bidentado, coordenando-se ao metal em duas posições adjacentes. Suponha que um dos grupos CH_3 do ligante seja substituído por um grupo CF_3, como mostrado aqui:

Trifluorometil acetilacetonato (tfac)

$$\left[CF_3 - \underset{\underset{:O:}{\|}}{C} - \overset{\overset{H}{|}}{C} = \underset{\underset{:\ddot{O}:}{|}}{C} - CH_3 \right]^-$$

Esboce todos os isômeros possíveis para o complexo com três ligantes tfac no cobalto(III). (Você pode usar o símbolo ●⌒○ para representar o ligante.)

23.74 Qual átomo de metal de transição está presente em cada uma destas moléculas biologicamente importantes: (a) de hemoglobina, (b) de clorofila, (c) de sideróforos.

23.75 O monóxido de carbono, CO, é um ligante importante na química de coordenação. Quando se reage CO com o metal níquel, o produto é $[Ni(CO)_4]$, um líquido amarelo-claro tóxico. (a) Qual é o número de oxidação para o níquel nesse composto? (b) Considerando-se que $[Ni(CO)_4]$ é uma molécula diamagnética com geometria tetraédrica, qual é a configuração eletrônica do níquel nesse composto? (c) Escreva o nome de $[Ni(CO)_4]$ usando as regras de nomenclatura para os compostos de coordenação.

23.76 Alguns complexos metálicos têm número de coordenação 5. Um desses complexos é o $Fe(CO)_5$, que adota uma geometria *bipiramidal trigonal* (veja a Figura 9.8). (a) Escreva o nome do $Fe(CO)_5$, usando as regras de nomenclatura para compostos de coordenação. (b) Qual é o estado de oxidação do Fe nesse composto? (c) Suponha que um dos ligantes CO seja substituído por um ligante CN^-, formando $[Fe(CO)_4(CN)]^-$. Quantos isômeros geométricos você determinaria para esse complexo?

23.77 Qual dos seguintes objetos é quiral: (a) um pé esquerdo de sapato; (b) uma fatia de pão; (c) um parafuso de madeira; (d) um modelo molecular do $Zn(en)Cl_2$; (e) um taco de golfe?

23.78 Os complexos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ e $[VF_6]^{3-}$ são ambos conhecidos. (a) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais *d* para os complexos octaédricos de V(III). (b) O que dá origem à cor desses complexos? (c) Qual dos complexos pode-se esperar que absorva luz de energia mais alta?

[23.79] Uma das espécies mais famosas na química de coordenação é o complexo de Creutz–Taube:

$$\left[(NH_3)_5RuN \bigcirc NRu(NH_3)_5 \right]^{5+}$$

Ele recebe o nome dos dois cientistas que o descobriram e inicialmente estudaram suas propriedades. O ligante central é a pirazina, um anel de seis membros com nitrogênios em lados opostos. (a) Como explicar o fato de que o complexo, que tem apenas ligantes neutros, tem uma carga total ímpar? (b) O metal está em uma configuração de *spin* baixo em ambos os casos. Supondo que a coordenação seja octaédrica, desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais *d* para cada metal. (c) Em muitos experimentos, os dois íons metálicos parecem estar em estados exatamente equivalentes. Qual seria a razão para ser esse o caso, admitindo-se que os elétrons movimentam-se muito rapidamente em relação aos núcleos?

23.80 As soluções de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (ambas octaédricas) e $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraédrica) são coloridas. Uma é rosa e as outras, azul e amarela. Com base na série espectroquímica e lembrando-se de que o desdobramento de energia em complexos tetraédricos é normalmente muito menor que o desdobramento em complexos octaédricos, especifique uma cor para cada complexo.

23.81 A oxiemoglobina, com O_2 ligado ao ferro, é um complexo de Fe(II) de *spin* baixo; a desoxiemoglobina, sem a molécula de O_2, é um complexo de *spin* alto. (a) Se admitirmos que o ambiente

de coordenação em torno do metal seja octaédrico, quantos elétrons desemparelhados estarão centrados no íon metálico em cada caso? **(b)** Qual ligante está coordenado ao ferro no lugar do O_2 no caso da desoxiemoglobina? **(c)** Explique de maneira geral por que as duas formas de hemoglobina têm cores diferentes (a hemoglobina é vermelha, enquanto a desoxiemoglobina tem aparência azulada). **(d)** Uma exposição de 15 minutos ao ar contendo 400 ppm de CO faz com que cerca de 10% da hemoglobina no sangue sejam convertidos no complexo de monóxido de carbono, chamado carboxiemoglobina. O que isso sugere sobre as constantes de equilíbrio relativas da ligação do monóxido de carbono e O_2 à hemoglobina? **(e)** CO é um ligante de campo forte. Qual deve ser a cor da carboxiemoglobina?

[23.82] Considere os ânions tetraédricos VO_4^{3-} (íon ortovanadato), CrO_4^{2-} (íon cromato) e MnO_4^- (íon permanganato). **(a)** Esses ânions são *isoeletrônicos*. Qual é o significado dessa afirmação? **(b)** Pode-se esperar que esses ânions exibam transições *d-d*? Explique. **(c)** Como mencionado no quadro *Olhando de perto* sobre cores de transferência de carga, a coloração violeta de MnO_4^- deve-se à transição de *transferência de carga do ligante para o metal* (TCLM). Qual é o significado desse termo? **(d)** A transição TCLM no MnO_4^- ocorre em um comprimento de onda de 565 nm. O íon CrO_4^{2-} é amarelo. O comprimento de onda para a transição TCLM para o cromato é maior ou menor que para o MnO_4^-? Justifique sua resposta. **(e)** O íon VO_4^{3-} é incolor. Pode-se esperar que a luz absorvida pela TCLM caia na região do UV ou IR do espectro eletromagnético? Explique seu raciocínio.

23.83 **(a)** Considerando-se as cores observadas para VO_4^{3-} (íon ortovanadato), CrO_4^{2-} (íon cromato) e MnO_4^- (íon permanganato) (veja *Exercício 23.82*), o que se pode dizer sobre como a separação de energia entre os orbitais ligantes e os orbitais vazios *d* altera-se em função do estado de oxidação da transição do metal no centro do ânion tetraédrico?

[23.84] A cor vermelha do rubi deve-se à presença de íons Cr(III) nos pontos octaédricos na rede de óxidos de empacotamento denso do Al_2O_3. Desenhe o diagrama de desdobramento do campo cristalino para Cr(III) nesse ambiente. Supondo-se que o cristal de rubi esteja submetido a alta pressão, o que se pode prever para a variação do comprimento de onda da absorção do rubi em função da pressão? Explique.

23.85 Em 2001, químicos da Suny-Stonybrook sintetizaram com sucesso o complexo *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$, um modelo de complexos que pode ter tido papel importante na origem da vida. **(a)** Esboce a estrutura do complexo. **(b)** O complexo é isolado como um sal de sódio. Escreva o nome completo desse sal. **(c)** Qual é o estado de oxidação do Fe nesse complexo? Quantos elétrons *d* estão associados ao Fe nesse complexo? **(d)** Pode-se esperar que esse complexo seja de *spin* alto ou *spin* baixo? Explique.

[23.86] Quando Alfred Werner desenvolveu o campo da química de coordenação, houve quem argumentasse que a atividade óptica observada por ele nos complexos quirais que tinha preparado fosse em razão da presença de átomos de carbono na molécula. Para contestar esse argumento, Werner sintetizou um complexo quiral de cobalto no qual não haviam átomos de carbono nele e foi capaz de resolvê-lo em seus enantiômeros. Desenvolva um complexo de cobalto(III) que seria quiral se pudesse ser sintetizado e que não tenha átomos de carbono. (Pode não ser possível sintetizar esse complexo, mas não se preocupe com isso agora.)

23.87 De modo geral, para um dado metal e ligante, a estabilidade de um composto de coordenação é maior para o metal no estado de oxidação +3 em vez de +2 (para metais que formam íons estáveis +3 em primeiro lugar). Dê uma explicação para isso levando em conta a natureza ácido—base de Lewis da ligação metal—ligante.

23.88 Muitos traços de íons metálicos existem na corrente sanguínea como complexos com aminoácidos ou pequenos peptídeos. O ânion do aminoácido glicina (gly),

$$H_2NCH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O^-$$

é capaz de atuar como um ligante bidentado, coordenando-se ao metal através dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Quantos isômeros são possíveis para **(a)** $[Zn(gly)_2]$ (tetraédrico); **(b)** $[Pt(gly)_2]$ (quadrático plano); **(c)** $[Co(gly)_3]$ (octaédrico)? Desenhe todos os isômeros possíveis. Use o símbolo para representar o ligante

23.89 O complexo de coordenação $[Cr(CO)_6]$ forma cristais incolores e diamagnéticos que se fundem a 90 °C. **(a)** Qual é o estado de oxidação do cromo nesse composto? **(b)** Considerando-se que $[Cr(CO)_6]$ é diamagnético, qual é a configuração eletrônica do cromo nesse composto? **(c)** Dado que $[Cr(CO)_6]$ é incolor, pode-se esperar que CO seja um ligante de campo fraco ou forte? **(d)** Nomeie $[Cr(CO)_6]$ utilizando a regra de nomenclatura para compostos de coordenação.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

23.90 Os elementos metálicos são componentes essenciais de muitas enzimas importantes que atuam em nossos corpos. A *anidrase carbônica*, que contém Zn^{2+}, é responsável pela interconversão rápida de CO_2 dissolvido em íon bicarbonato, HCO_3^-. O zinco na anidrase carbônica é coordenado aos três grupos contendo nitrogênio e à molécula de água. A molécula de água coordenada tem um pK_a de 7,5, que é crucial à atividade da enzima. **(a)** Desenhe a geometria do sítio ativo para o centro de Zn(II) na anidrase carbônica, simplesmente escrevendo "N" para os três ligantes nitrogenados neutros da proteína. **(b)** Compare o pK_a do sítio ativo da anidrase carbônica com o da água pura; qual espécie é mais ácida? **(c)** Quando a água coordenada ao centro de Zn(II) na anidrase carbônica é desprotonada, quais ligantes estão ligados ao centro de Zn(II)? Considere que os três ligantes de nitrogênio permaneçam inalterados. **(d)** O pK_a do $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ é 10. Dê uma explicação para a diferença entre esse pK_a e o da anidrase carbônica. **(e)** Pode-se esperar que a anidrase carbônica tenha uma coloração intensa, como a hemoglobina e outras proteínas que contêm metais? Explique sua resposta.

23.91 Dois compostos diferentes têm a formulação $CoBr(SO_4) \cdot 5\ NH_3$. O composto A é violeta-escuro e o B, violeta-avermelhado. Quando tratado com $AgNO_3(aq)$, o composto A não sofre reação, enquanto o B reage para formar um precipitado branco. Quando tratado com $BaCl_2(aq)$, o composto A forma um precipitado branco, enquanto o B não apresenta reação. **(a)** Co está no mesmo estado de oxidação nesses complexos? **(b)** Explique a reatividade dos compostos A e B com $AgNO_3(aq)$ e $BaCl_2(aq)$. **(c)** Os compostos A e B são isômeros um do outro? Caso sejam, qual categoria da Figura 23.19 descreve melhor o isomerismo observado nesses complexos? **(d)** Pode-se esperar que os compostos A e B sejam eletrólitos fortes ou fracos ou eles são não eletrólitos?

23.92 Um complexo de manganês formado a partir de uma solução contendo brometo de potássio e íon oxalato é purificado e analisado. Ele contém 10,0% de Mn, 28,6% de potássio, 8,8% de carbono e 29,2% de brometo em massa. O restante do composto é oxigênio. Uma solução aquosa do complexo tem aproximadamente a mesma condutividade elétrica que uma solução equimolar de $K_4[Fe(CN)_6]$. Escreva a fórmula do composto, usando colchetes para denominar o manganês e sua esfera de coordenação.

23.93 Os valores de $E°$ para dois complexos de ferro com *spin* baixo em solução ácida são.

$$[Fe(o\text{-}fen)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe(o\text{-}fen)_3]^{2+}(aq) \qquad E° = 1{,}12\ V$$

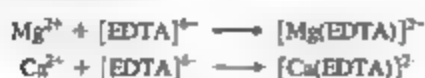
$$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6]^{4-}(aq) \qquad E° = 0{,}36\ V$$

(a) É termodinamicamente favorável reduzir ambos os complexos de Fe(III) a seus análogos de Fe(II)? Explique por quê. **(b)** Qual complexo, $[Fe(o\text{-}fen)_3]^{3+}$ ou $[Fe(CN)_6]^{3-}$, é mais difícil de reduzir? **(c)** Explique sua resposta para o item (b).

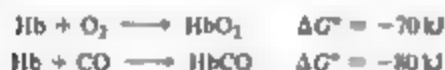
23.94 Determina-se por meio da análise elementar que um complexo de paládio formado a partir de uma solução contendo íon brometo e piridina, C_5H_5N (um bom doador de par de elétrons) contém 37,6% de bromo, 28,3% de carbono, 6,60% de nitrogênio e 2,37% de hidrogênio em massa. O composto é ligeiramente solúvel em vários solventes orgânicos; suas soluções em água ou álcool não conduzem corrente elétrica. Descobre-se experimentalmente que ele tem um momento de dipolo zero. Escreva a fórmula química e indique sua provável estrutura.

23.95 **(a)** Em estudos anteriores, observou-se que, quando o complexo $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ é colocado em água, a condutividade elétrica de uma solução de 0,05 *M* varia de um valor inicial de 191 ohm^{-1} para um valor final de 374 ohm^{-1} em um período aproximado de uma hora. Sugira uma explicação para os resultados observados. (Veja o Exercício 23.67 para comparação dos dados relevantes.) **(b)** Escreva uma equação química balanceada para descrever a reação. **(c)** 500 mL de uma solução são preparados pela dissolução de 3,87 g do complexo. Tão logo a solução é formada, e antes que qualquer variação na condutividade tenha ocorrido, uma porção de 25,00 mL é titulada com uma solução de 0,0100 *M* de $AgNO_3$. Qual volume de solução de $AgNO_3$ deve ser necessário para precipitar $Br^-(aq)$ livre? **(d)** Com base em sua resposta no item (b), qual volume de solução de $AgNO_3$ seria necessário para titular uma amostra de 25,00 mL recém-preparada de $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ depois que todas as variações de condutividade tenham ocorrido?

23.96 A concentração total de Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma amostra de água dura foi determinada titulando-se uma amostra de 0,100 L de água com uma solução de $EDTA^{4-}$. O $EDTA^{4-}$ coordena-se aos dois cátions:

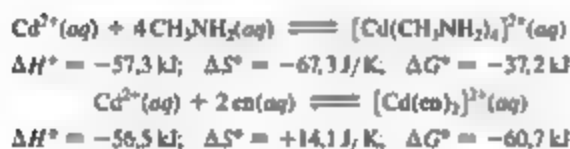
$$Mg^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Mg(EDTA)]^{2-}$$
$$Ca^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Ca(EDTA)]^{2-}$$

Consumiu-se 31,5 mL de uma solução de 0,0104 *M* de $[EDTA]^{4-}$ para atingir o ponto final na titulação. Uma segunda amostra de 0,100 L foi tratada com íon sulfato para precipitar Ca^{2+} como sulfato de cálcio. O Mg^{2+} foi, então, titulado com 18,7 mL de 0,0104 *M* de $[EDTA]^{4-}$. Calcule a concentração de Mg^{2+} e Ca^{2+} na água dura em mg/L.

23.97 O monóxido de carbono é tóxico porque se liga mais fortemente ao ferro na hemoglobina (Hb) do que o O_2, como indicado por estas variações aproximadas de energia livre padrão no sangue:

$$Hb + O_2 \longrightarrow HbO_2 \qquad \Delta G° = -70 \text{ kJ}$$
$$Hb + CO \longrightarrow HbCO \qquad \Delta G° = -80 \text{ kJ}$$

Usando esses dados, estime a constante de equilíbrio a 298 K para o equilíbrio:

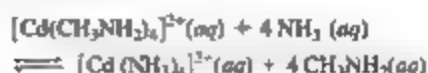
$$HbO_2 + CO \rightleftharpoons HbCO + O_2$$

[23.98] A molécula de *metilamina* (CH_3NH_2) pode atuar como um ligante monodentado. A seguir, temos reações de equilíbrio e dados termoquímicos a 298 K para reações de metilamina e en com $Cd^{2+}(aq)$:

$$Cd^{2+}(aq) + 4\,CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(aq)$$
$$\Delta H° = -57{,}3 \text{ kJ};\quad \Delta S° = -67{,}3 \text{ J/K};\quad \Delta G° = -37{,}2 \text{ kJ}$$
$$Cd^{2+}(aq) + 2\,en(aq) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(aq)$$
$$\Delta H° = -56{,}5 \text{ kJ};\quad \Delta S° = +14{,}1 \text{ J/K};\quad \Delta G° = -60{,}7 \text{ kJ}$$

(a) Calcule $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio *K* para esta reação de *troca do ligante*:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(aq) + 2\,en(aq) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(aq) + 4\,CH_3NH_2(aq)$$

Com base no valor de *K* na parte (a), o que se pode concluir sobre essa reação? Qual conceito é demonstrado? (b) Determine as grandezas das contribuições entálpica ($\Delta H°$) e entrópica ($-T\Delta S°$) para $\Delta G°$ para a reação de troca do ligante. Explique as grandezas relativas. (c) Com base nas informações contidas neste exercício e no quadro *Olhando de perto* sobre o efeito quelato, determine o sinal de $\Delta H°$ para esta reação hipotética:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 4\,CH_3NH_2(aq)$$

23.99 O valor de Δ para o complexo $[CrF_6]^{3-}$ é 182 kJ/mol. Calcule o comprimento de onda esperado da absorção que corresponde à promoção de um elétron do orbital *d* de menor energia para o de maior energia neste complexo. O complexo deve absorver na faixa visível?

[23.100] Um eletrodo de Cu é imerso em uma solução 1,00 *M* em $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e 1,00 *M* em NH_3. Quando o catodo é um eletrodo padrão de hidrogênio, verifica-se que a fem da célula é +0,08 V. Qual é a constante de formação para $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

[23.101] O complexo $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ sofre reações de substituição com vários ligantes, em que a molécula de água é substituída pelo ligante. Em todos os casos, o rutênio mantém seu estado de oxidação +3 e os ligantes utilizam o nitrogênio como átomo doador para se ligarem ao metal.

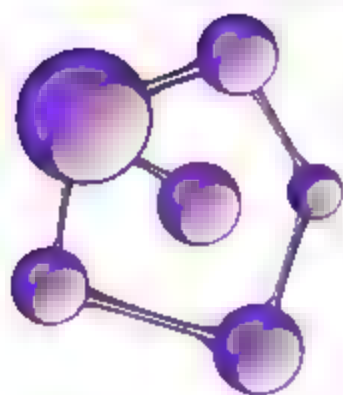
$$[Ru(EDTA)(H_2O)]^- + L \longrightarrow [Ru(EDTA)L]^- + H_2O$$

As constantes de velocidade para vários ligantes são:

Ligante, L	k ($M^{-1}s^{-1}$)
Piridina	$6{,}3 \times 10^3$
SCN^-	$2{,}7 \times 10^2$
CH_3CN	$3{,}0 \times 10$

(a) Um possível mecanismo dessa reação de substituição é aquele em que a água se dissocia do Ru(III) na etapa determinante da velocidade e, depois, o ligante L preenche o vazio em uma segunda etapa rápida. Um segundo mecanismo possível é aquele no qual L se aproxima do complexo, começando a formar uma nova ligação com Ru(III), e desloca a molécula de água, tudo em uma única etapa combinada. Qual desses dois mecanismos é mais coerente com os dados? Justifique sua resposta. (b) O que o resultado sugere sobre a relativa capacidade doadora dos nitrogênios dos três ligantes em relação ao Ru(III)? (c) Supondo-se que os complexos sejam todos de *spin* baixo, quantos elétrons estão desemparelhados em cada um deles?

ELABORE UM EXPERIMENTO

Seguindo um procedimento encontrado em um artigo científico, você vai a um laboratório e tenta preparar cristais de cloreto de diclorobis(etilenodiamino)cobalto(III). Segundo o documento, esse composto pode ser preparado pela reação de $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$, um excesso de etilenodiamina, O_2 do ar (que atua como agente oxidante), água e ácido clorídrico concentrado. No fim da reação, você filtra a solução e obtém um produto verde, cristalino. **(a)** Quais experiências você poderia realizar para confirmar que preparou $[CoCl_2(en)_2]Cl$ e não $[CO(en)_3]Cl_3$? **(b)** Como você pode verificar a presença de cobalto na forma Co^{3+} e determinar o estado de *spin* do complexo de cobalto em seu produto? **(c)** Quantos isômeros geométricos existem para o $[CoCl_2(en)_2]Cl$? Como você poderia determinar se o produto contém um único isômero geométrico ou uma mistura deles? **(d)** Se o produto tiver um único isômero geométrico, como determinar qual deles estava presente? (*Sugestão: as informações da Tabela 23.3 podem ser úteis.*)

A QUÍMICA DA VIDA: QUÍMICA ORGÂNICA E BIOLÓGICA

Estamos todos cientes de como as substâncias químicas podem influenciar nossa saúde e nosso comportamento. A aspirina, também conhecida como ácido acetilsalicílico, alivia dores. A cocaína, cujo nome químico completo é 3-benzoiloxi-8-metil-8-azabiciclo-[3.2.1]octano-4-carboxilato, é uma substância de origem vegetal utilizada em situações clínicas, como anestésico, mas também ilegalmente para provocar extrema euforia.

A compreensão de como essas moléculas exercem seus efeitos, bem como o desenvolvimento de novas moléculas capazes de combater a doença e a dor, constitui uma enorme parte da química moderna. Este capítulo trata das moléculas compostas principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, que fazem a ponte entre a química e a biologia.

São conhecidos mais de 16 milhões de compostos carbônicos. Os químicos criam milhares de novos compostos por ano, dos quais cerca de 90% têm carbono. O estudo de compostos cujas moléculas contêm carbono constitui o ramo da química conhecido como **química orgânica**. Esse termo surgiu de uma crença do século XVIII segundo a qual compostos orgânicos poderiam ser formados apenas por sistemas vivos (isto é, orgânicos). Tal ideia foi refutada em 1828 pelo químico alemão Friedrich Wöhler ao sintetizar a ureia (H_2NCONH_2), uma substância orgânica encontrada na urina dos mamíferos, por meio do aquecimento do cianato de amônio (NH_4OCN), uma substância inorgânica (não viva).

O estudo da química das espécies vivas é chamado *química biológica*, *biologia química* ou **bioquímica**. Neste capítulo, apresentaremos os aspectos fundamentais da química orgânica e da bioquímica.

24.1 | CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS

O que o carbono tem que justifica a enorme diversidade em seus compostos e lhe permite desempenhar papéis cruciais na biologia e na sociedade? Vamos examinar alguns aspectos gerais das moléculas orgânicas e, nesse processo, revisar alguns princípios que aprendemos nos capítulos anteriores.

O QUE VEREMOS

24.1 | Características gerais das moléculas orgânicas Iniciaremos com uma revisão das estruturas e reatividades de compostos orgânicos.

24.2 | Introdução aos hidrocarbonetos Analisaremos os *hidrocarbonetos*, compostos que contêm apenas C e H, incluindo aqueles chamados *alcanos*, que apresentam apenas ligações simples C—C. Também examinaremos os *isômeros*, compostos com composições idênticas, mas estruturas moleculares distintas.

24.3 | Alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos A seguir, exploraremos os hidrocarbonetos com uma ou mais ligações C=C, chamados alcenos, e aqueles com uma ou mais ligações C≡C, chamados *alcinos*. Os hidrocarbonetos *aromáticos* têm, no mínimo, um anel plano com elétrons π deslocalizados.

24.4 | Grupos funcionais orgânicos Reconheceremos que um princípio organizacional central da química orgânica é o *grupo funcional*, um grupo de átomos nos quais ocorre a maioria das reações químicas dos compostos.

24.5 | Quiralidade em química orgânica Aprenderemos que os compostos com imagens especulares não superponíveis são *quirais* e que a quiralidade desempenha um papel importante na química orgânica e biológica.

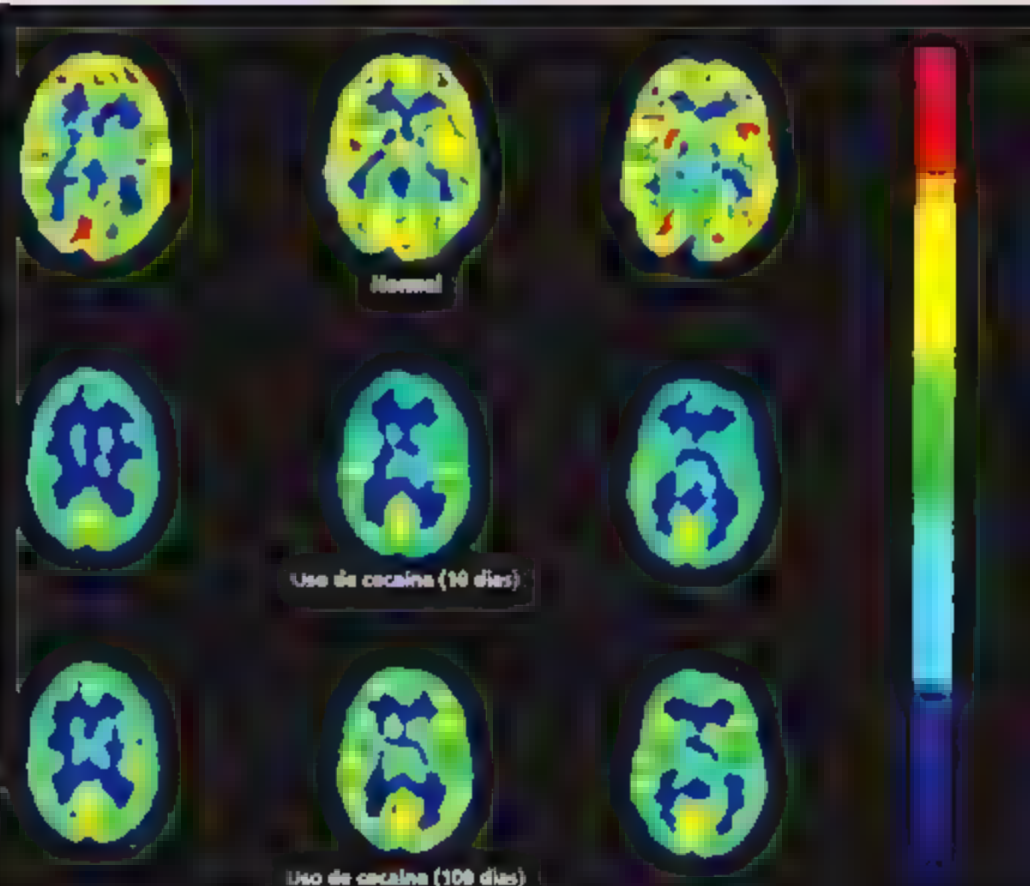
24.6 | Introdução à bioquímica Apresentaremos a química de organismos vivos, conhecida como *bioquímica*, *química biológica* ou *biologia química*. Classes importantes de compostos que ocorrem em sistemas vivos são *proteínas*, *carboidratos*, *lipídios* e *ácidos nucleicos*.

24.7 | Proteínas Aprenderemos que as proteínas são polímeros de *aminoácidos* ligados por ligações *amida* (também chamadas de *ligações peptídicas*). Proteínas são usadas por organismos com o suporte estrutural, como transportadores moleculares e como catalisadores em reações bioquímicas.

24.8 | Carboidratos Veremos que os carboidratos são os açúcares e polímeros de açúcares utilizados sobretudo como combustível por organismos (glicose) ou como suporte estrutural em plantas (celulose).

24.9 | Lipídios Identificaremos os lipídios como uma grande classe de moléculas usadas principalmente para armazenar energia em organismos.

24.10 | Ácidos nucleicos Aprenderemos que os ácidos nucleicos são polímeros de *nucleotídeos* que guardam a informação genética de um organismo. O *ácido desoxirribonucleico* (DNA) e o *ácido ribonucleico* (RNA) são polímeros compostos por nucleotídeos.

Cocaína no cérebro. Estas imagens de tomografia por emissão de pósitrons, também conhecida pela sigla inglesa PET, do cérebro humano mostram a rapidez com que a glicose é metabolizada em diversas regiões do cérebro. A linha superior mostra o cérebro de uma pessoa em condições normais, as duas últimas linhas mostram o cérebro de uma pessoa que consumiu cocaína, após 10 dias e após 100 dias (vermelho = metabolismo de glicose elevado; amarelo = médio; azul = baixo). Observa-se que o consumo de cocaína inibe o metabolismo da glicose no cérebro.

AS ESTRUTURAS DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Visto que tem quatro elétrons de valência ([He]$2s^22p^2$), o carbono forma quatro ligações em praticamente todos os compostos. Quando as quatro ligações são simples, os pares de elétrons se ordenam seguindo um arranjo tetraédrico. ∞∞ (Seção 9.2) No modelo de hibridização, os orbitais 2s e 2p são hibridizados sp^3. ∞∞ (Seção 9.5) Quando existe uma ligação dupla, o arranjo é trigonal plano (hibridização sp^2). Com três ligações, ele é linear (hibridização *sp*). Os exemplos estão na **Figura 24.1**.

As ligações C—H ocorrem em quase toda molécula orgânica. Uma vez que a camada de valência do H acomoda no máximo dois elétrons, o hidrogênio forma apenas uma ligação covalente. Como resultado, os átomos de hidrogênio sempre ocupam as porções terminais das moléculas orgânicas enquanto as ligações C—C formam a *espinha dorsal* ou o *esqueleto* da molécula como na de propano:

```
    H   H   H
    |   |   |
H — C — C — C — H
    |   |   |
    H   H   H
```

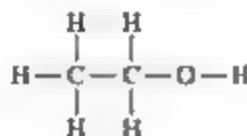
RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual é a geometria ao redor do átomo de carbono que está localizado na base da acetonitrila?

Figura 24.1 Geometrias adotadas pelo carbono. As três geometrias comuns adotadas pelo carbono são: tetraédrica, como no metano (CH_4); trigonal plana, como no formaldeído (CH_2O); e linear, como na acetonitrila (CH_3CN). Observe que, em todos os casos, cada átomo de carbono forma quatro ligações.

A ESTABILIDADE DAS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

O carbono liga-se fortemente com uma variedade de elementos, em especial com H, O, N e os halogênios. ∞∞ (Seção 8.8). Os átomos de carbono também têm uma habilidade excepcional de se ligarem entre si, formando uma variedade de moléculas com cadeias ou anéis de átomos de carbono. A maioria das reações com energias de ativação de baixa a moderada ∞∞ (Seção 14.5) se inicia quando uma região de alta densidade eletrônica em uma molécula encontra uma região de baixa densidade eletrônica em outra. Essas regiões podem ser atribuídas à presença de uma ligação múltipla ou à presença de um átomo mais eletronegativo de uma ligação polar. Por causa das suas intensidades (a entalpia da ligação simples C—C é 348 kJ/mol, a entalpia da ligação C—H é 413 kJ/mol ∞∞ Tabela 8.4) e da ausência de polaridade, tanto as ligações simples C—C quanto as ligações C—H têm reatividades muito baixas. Para entender melhor as implicações desses fatos, considere o etanol:

```
    H   H
    |   |
H — C — C — O — H
    |   |
    H   H
```

As diferenças nos valores de eletronegatividade entre C (2,5) e O (3,5) e entre O e H (2,1) indicam que as ligações C—O e O—H são bastante polares. Assim, muitas reações do etanol envolvem essas ligações enquanto a porção de hidrocarboneto da molécula permanece intacta. Um grupo de átomos como o C—O—H, que determina como uma molécula orgânica reage (em outras palavras, como uma molécula *funciona*), é chamado **grupo funcional**. Trata-se do centro de reatividade em uma molécula orgânica.

Reflita

Qual ligação seria o local mais provável de se ocorrer uma reação química: C=N, C—C ou C—H?

A SOLUBILIDADE E AS PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

Na maioria das substâncias orgânicas, as ligações predominantes são do tipo carbono—carbono e carbono—hidrogênio, que são apolares. Por essa razão, a polaridade total das moléculas orgânicas costuma ser baixa, o que as torna geralmente solúveis em solventes apolares e não muito solúveis em água. ∞∞ (Seção 13.3) As moléculas solúveis em solventes polares são as que têm grupos polares na superfície da molécula, como no caso da glicose e do ácido ascórbico (**Figura 24.2**). As moléculas orgânicas que têm uma cadeia longa e apolar ligada à uma parte iônica e polar, como o íon estearato da Figura 24.2, funcionam como *surfactantes* e são usadas na fabricação de sabão e detergente. ∞∞ (Seção 13.6) A parte apolar

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Como a substituição de grupos OH no ácido ascórbico por grupos CH_3 afeta a solubilidade da substância em **(a)** solventes polares e **(b)** solventes apolares?

Glicose ($C_6H_{12}O_6$)

Ácido ascórbico ($HC_6H_7O_6$)

Estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$)

Figura 24.2 Algumas moléculas orgânicas solúveis em solventes polares.

da molécula estende-se para um meio apolar, como graxa ou óleo, enquanto a parte polar estende-se para um meio polar, como a água.

Muitas substâncias orgânicas contêm grupos ácidos ou básicos. As substâncias ácidas mais importantes são os ácidos carboxílicos, que apresentam o grupo funcional $-COOH$. (seções 4.3 e 16.10) As substâncias básicas mais importantes são as aminas, que apresentam os grupos $-NH_2$, $-NHR$ ou $-NR_2$, sendo R um grupo orgânico composto por átomos de carbono e hidrogênio. (Seção 16.7)

À medida que avançarmos neste capítulo, encontraremos muitos conceitos interconectados () com materiais relacionados em capítulos anteriores. *Desse modo, é interessante que você consulte as seções indicadas para revisar os conceitos anteriores.* Fazendo isso, seu entendimento e sua apreciação da química orgânica e bioquímica serão intensificados.

24.2 | INTRODUÇÃO AOS HIDROCARBONETOS

Considerando que os compostos de carbono são muito numerosos, é conveniente organizá-los em famílias que mostrem similaridades estruturais. A classe de compostos orgânicos mais simples é a dos *hidrocarbonetos*, compostos constituídos apenas de carbono e hidrogênio. O principal aspecto estrutural dos hidrocarbonetos (e de muitas outras substâncias orgânicas) é a presença de ligações estáveis carbono−carbono. O carbono é o único elemento capaz de formar cadeias estendidas e estáveis de átomos unidos por ligações simples, duplas e triplas.

Os hidrocarbonetos podem ser divididos em quatro tipos, dependendo dos tipos de ligação carbono−carbono em suas moléculas. A **Tabela 24.1** mostra um exemplo de cada um deles.

Os **alcanos** apresentam apenas ligações simples C−C. Os **alcenos**, também conhecidos como *olefinas*, têm pelo menos uma ligação dupla C=C, e os alcinos apresentam uma ligação tripla C≡C. Nos **hidrocarbonetos aromáticos**, os átomos de carbono estão conectados em uma estrutura plana em forma de anel, com os átomos de carbono unidos entre si tanto por ligações σ quanto π. (Seção 8.6) O benzeno (C_6H_6) é o exemplo mais conhecido de um hidrocarboneto aromático.

Cada tipo de hidrocarboneto exibe diferentes comportamentos químicos, como veremos em breve. As propriedades físicas dos quatro tipos, porém, assemelham-se de muitas maneiras. Uma vez que são relativamente apolares, as moléculas de hidrocarboneto são praticamente insolúveis em água, mas se dissolvem com facilidade em outros solventes apolares. Seus pontos de fusão e de ebulição são determinados pelas forças de dispersão. (Seção 11.2) Como resultado, os hidrocarbonetos de massa molecular muito baixa, como C_2H_6 (pe = −89 °C), são gases em temperatura ambiente; aqueles com massa molecular moderada, como C_6H_{14} (pe = 69 °C), são líquidos; e os com massa molecular alta, como $C_{22}H_{46}$ (pf = 44 °C), são sólidos.

A **Tabela 24.2** relaciona os dez alcanos mais simples. Muitas dessas substâncias são conhecidas por serem muito usadas. O metano é o principal componente do gás natural. O propano é o principal componente do gás

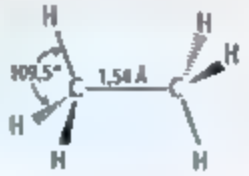
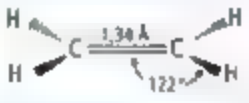
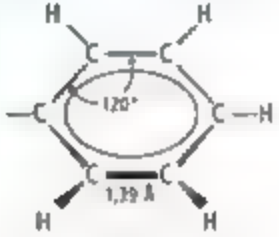
Tabela 24.1 Os quatro tipos de hidrocarbonetos com exemplos moleculares.

Tipo	Exemplo
Alcano	Etano CH_3CH_3
Alceno	Etileno $CH_2{=}CH_2$
Alcino	Acetileno $CH{\equiv}CH$
Aromático	Benzeno C_6H_6

Tabela 24.2 Os dez primeiros membros da série de alcanos de cadeia linear.

Fórmula molecular	Fórmula estrutural condensada	Nome	Ponto de ebulição (°C)
CH_4	CH_4	Metano	−161
C_2H_6	CH_3CH_3	Etano	−89
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	Propano	−44
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butano	−0,5
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentano	36
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano	68
C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heptano	98
C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octano	125
C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Nonano	151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Decano	174

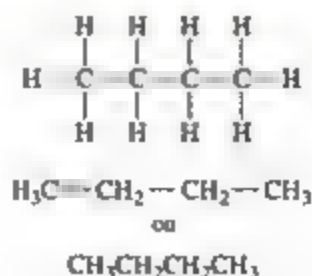
engarrafado (GLP) usado para aquecimento doméstico e na cozinha em áreas onde o gás natural não está disponível. O butano é usado em isqueiros descartáveis e recipientes de combustível para fogões e lampiões a gás para acampamento. Os alcanos de 5 a 12 átomos de carbono por molécula são encontrados na gasolina. Note que cada composto subsequente na Tabela 24.2 tem uma unidade adicional de CH_2.

As fórmulas para os alcanos dadas na Tabela 24.2 estão escritas em uma notação chamada *fórmula estrutural condensada*. Essa notação revela o modo pelo qual os átomos estão ligados entre si, mas não exige o desenho de todas as ligações. Por exemplo, a fórmula estrutural e as fórmulas estruturais condensadas do butano (C_4H_{10}) são:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & H \\ & & | & & | & & | & & | \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | \\ & & H & & H & & H & & H \end{array}$$

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$$

ou

$$CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Reflita

Quantas ligações C—H e C—C são formadas pelo átomo de carbono central do propano?

ESTRUTURAS DOS ALCANOS

De acordo com o modelo VSEPR, a geometria molecular ao redor de cada átomo de carbono em um alcano é tetraédrica. (Seção 9.2) A ligação pode ser descrita como envolvendo orbitais hibridizados sp^3 no carbono, conforme a **Figura 24.3** para o metano. (Seção 9.5)

A rotação em torno de uma ligação simples carbono–carbono é relativamente fácil e ocorre rapidamente em temperatura ambiente. Para visualizá-la, imagine agarrar um dos grupos metil da molécula de propano na **Figura 24.4** e girá-lo em relação ao restante da estrutura. Como o movimento desse tipo ocorre rapidamente nos alcanos, uma molécula de alcano de cadeia longa sofre constantemente movimentos que fazem com que sua forma se modifique, algo como se uma porção da cadeia estivesse sendo sacudida.

Figura 24.4 A rotação em torno de uma ligação C–C ocorre de forma fácil e rápida em todos os alcanos.

ISÔMEROS ESTRUTURAIS

Os alcanos relacionados na Tabela 24.2 são chamados *hidrocarbonetos de cadeia linear ou lineares* porque todos os átomos de carbono estão unidos em uma cadeia contínua. Os alcanos que consistem em quatro ou mais átomos de carbono também podem formar *hidrocarbonetos de cadeias ramificadas*. (As ramificações em moléculas orgânicas costumam ser chamadas de *cadeias laterais*.) A **Tabela 24.3**, por exemplo, mostra todos os alcanos de cadeia linear e cadeia ramificada que contêm quatro e cinco átomos de carbono.

Figura 24.3 Ligações ao redor do átomo carbono no metano. Essa geometria molecular tetraédrica é observada ao redor de todos os átomos de carbonos nos alcanos.

Os compostos com a mesma fórmula molecular, mas diferentes arranjos de ligação (e, consequentemente, diferentes estruturas) são chamados **isômeros estruturais**. Assim, C_4H_{10} possui dois isômeros estruturais e C_5H_{12}, três. Os isômeros estruturais de determinado alcano diferem ligeiramente um do outro nas propriedades físicas, como indicam os pontos de fusão e ebulição da Tabela 24.3.

O número de isômeros estruturais possíveis aumenta rapidamente com o número de átomos de carbono no alcano. Existem 18 isômeros possíveis com a mesma fórmula molecular C_8H_{18}, por exemplo, e 75 isômeros possíveis com a fórmula molecular $C_{10}H_{22}$.

Reflita

Que evidências você pode citar para sustentar o fato de que, embora os isômeros tenham a mesma fórmula molecular, são na verdade compostos diferentes?

NOMENCLATURA DE ALCANOS

Na primeira coluna da Tabela 24.3, os nomes entre parênteses são chamados *nomes comuns*. O nome comum do isômero sem ramificações começa com a letra *n* (indicando a estrutura "normal"). Quando um grupo CH_3 ramifica-se da cadeia principal, o nome comum do

Tabela 24.3 Isômeros de C_4H_{10} e C_5H_{12}.

Nome sistemático (nome comum)	Fórmula estrutural	Fórmula estrutural condensada	Modelo de preenchimento espacial	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Butano (*n*-butano)		$CH_3CH_2CH_2CH_3$		−138	−0,5
2-metilpropano (isobutano)		$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$		−159	−12
Pentano (*n*-pentano)		$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$		−130	+36
2-metilbutano (isopentano)		$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$		−160	+28
2,2-dimetilpropano (neopentano)		$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$		−16	+9

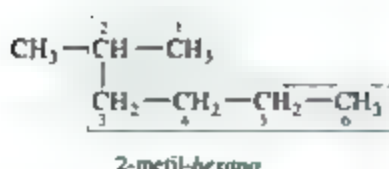
isômero começa com *iso-*; quando dois grupos CH_3 ramificam-se, o nome comum começa com *neo-*. Contudo, à medida que o número de isômeros cresce, torna-se impossível encontrar um prefixo apropriado para denominar o isômero por meio de um nome comum. A necessidade de um modo sistemático de nomear os compostos orgânicos foi identificada já em 1892, quando uma organização chamada International Union of Chemistry reuniu-se em Genebra, Suíça, com o propósito de formular regras para nomear substâncias orgânicas. Desde então, a tarefa de atualizar as regras para dar nomes aos compostos passou a ser atribuída à International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Químicos de todo o mundo, independentemente de suas nacionalidades, concordam com um sistema comum para dar nomes aos compostos.

Os nomes da IUPAC para os isômeros do butano e pentano são aqueles que aparecem primeiro na Tabela 24.3. Esses nomes, bem como aqueles de outros compostos orgânicos, são formados por três partes:

As etapas descritas a seguir resumem os procedimentos usados para nomear os alcanos, todos com nomes finalizados com o sufixo *-ano*. Usamos uma abordagem similar para escrever os nomes dos outros compostos orgânicos.

1. **Encontre a cadeia mais longa de átomos de carbono e use o nome dessa cadeia (Tabela 24.2) como a base do nome.** Esta etapa requer cuidado porque a cadeia mais longa pode nem sempre estar escrita de uma maneira linear, como se vê nesta estrutura:

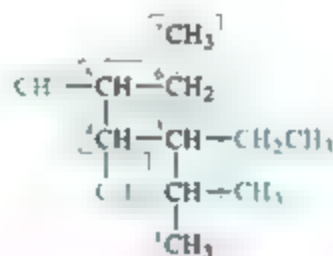
$$CH_3-\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_3$$
$$\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$$

2-metil-*hexano*

Uma vez que esse composto tem cadeia de seis átomos de C, recebe o nome de hexano substituído. Os grupos ligados à cadeia principal são chamados *substituintes* porque eles substituem o local de um átomo H na cadeia principal. Nessa molécula, o grupo CH_3 fora do contorno azul é o único substituinte na molécula.

2. **Numere os átomos de carbono na cadeia mais longa, começando com a extremidade da cadeia mais próxima ao substituinte**. No exemplo, numeramos os átomos de C a partir do lado superior à direita que coloca o substituinte CH_3 no C2 da cadeia. (Se numerássemos a partir do lado direito inferior, o CH_3 estaria no C5.) A cadeia é numerada a partir da extremidade que resulta no menor número para a posição do substituinte.
3. **Nomeie cada grupo substituinte**. Um substituinte formado pela remoção de um átomo de H do alcano é chamado **grupo alquil** ou **alquila**. Os grupos alquilas são nomeados pela substituição da terminação *-ano* do nome do alcano por *-il*. O grupo metil (CH_3), por exemplo, é derivado do metano (CH_4), e o grupo etil (C_2H_5) é derivado do etano (C_2H_6). A **Tabela 24.4** lista vários grupos alquilas comuns.
4. **Inicie o nome com o número ou números do carbono ou carbonos aos quais cada substituinte está ligado**. Para nosso composto, o nome 2-metil-hexano indica a presença de um grupo metil (CH_3) no C2 de uma cadeia de hexano (seis carbonos).
5. **Quando dois ou mais substituintes estão presentes, relacione-os em ordem alfabética**. A presença de dois ou mais do mesmo substituinte é indicada pelos prefixos: *di-* (dois), *tri-* (três), *tetra-* (quatro), *penta-* (cinco), e assim por diante. Os prefixos são ignorados na determinação da ordem alfabética dos substituintes:

Tabela 24.4 Fórmulas estruturais condensadas e nomes comuns para vários grupos alquilas.

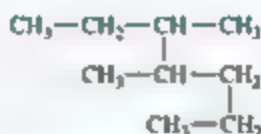
Grupo	Nome
CH_3-	Metil
CH_3CH_2-	Etil
$CH_3CH_2CH_2-$	Propil
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	Butil
$(CH_3)_2HC-$	Isopropil
$(CH_3)_3C-$	*ter*-butil

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2 ...$$

3-etil-2,4,5-trimetil-heptano

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.1

Nomeando alcanos

Dê o nome sistemático do seguinte alcano:

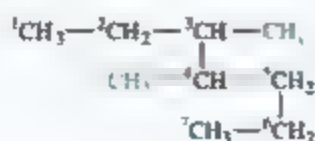
$$CH_3-CH_2-CH-CH_3$$
$$CH_3-CH-CH_2$$
$$CH_3-CH_2$$

SOLUÇÃO

Analise Temos a fórmula estrutural condensada de um alcano e devemos dar seu nome.

Planeje Como o hidrocarboneto é um alcano, seu nome termina em *-ano*. O hidrocarboneto "base" é nomeado a partir da cadeia contínua mais longa de átomos de carbono. As ramificações são grupos alquilas, nomeados com base no número de átomos de carbono na ramificação e localizados contando os átomos de C ao longo da cadeia contínua mais longa.

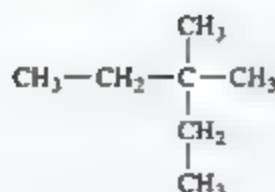
Resolva A cadeia contínua mais longa de átomos de C estende-se do grupo CH_3 do lado esquerdo superior até o grupo CH_3

do lado esquerdo inferior, tendo sete átomos de carbono de extensão:

```
¹CH3—²CH2—³CH—CH3
           |
     CH3—⁴CH   ⁵CH2
               |
         ⁷CH3—⁶CH2
```

O composto "base" é, dessa forma, o heptano. Existem dois grupos metil que se ramificam da cadeia principal. Por conseguinte, esse composto é um dimetil-heptano. Para especificar a localização dos dois grupos metilas, devemos numerar os átomos de C a partir do lado que fornece o menor número possível para os átomos de carbono exibidos nas cadeias laterais. Isso significa que devemos começar a numeração com o carbono superior à esquerda. Existe um grupo metil no C3 e um no C4. O composto é, portanto, o 3,4-dimetil-heptano.

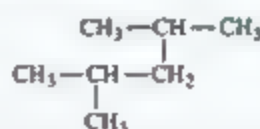
Para praticar: exercício 1

Qual é o nome correto para esse composto?

```
               CH3
               |
CH3—CH2—C—CH3
               |
               CH2
               |
               CH3
```

(a) 3-etil-3-metilbutano,
(b) 2-etil-2-metilbutano,
(c) 3,3-dimetilpentano,
(d) iso-heptano,
(e) 1,2-dimetil-neopentano

Para praticar: exercício 2

Dê o nome do seguinte alcano.

```
        CH3—CH—CH3
              |
CH3—CH—CH2
      |
      CH3
```

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.2

Escrevendo fórmulas estruturais condensadas

Escreva a fórmula estrutural condensada para o 3-etil-2-metilpentano.

SOLUÇÃO

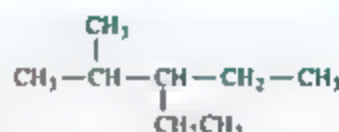
Analise Temos o nome sistemático de um hidrocarboneto e devemos escrever sua fórmula estrutural.

Planeje Como o nome termina em *-ano*, o composto é um alcano, significando que todas as ligações carbono–carbono são simples. O hidrocarboneto "base" é o pentano, indicando cinco átomos de C (Tabela 24.2). Existem dois grupos alquilas especificados, um grupo etil (dois átomos de carbono, C_2H_5) e um grupo metil (um átomo de carbono, CH_3). Contando da esquerda para a direita ao longo de uma cadeia de cinco átomos de carbono, o grupo etil estará ligado ao C3, e o grupo metil a C2.

Resolva Começamos escrevendo cinco átomos de C unidos por ligações simples. Estes representam a espinha dorsal da cadeia de pentano "base":

C—C—C—C—C

Em seguida, colocamos um grupo metil no segundo C, e um grupo etil no terceiro C da cadeia. Os hidrogênios são adicionados a todos os outros átomos de carbono para perfazer quatro ligações em cada carbono:

```
      CH3
      |
CH3—CH—CH—CH2—CH3
          |
          CH2CH3
```

A fórmula pode ser escrita de modo ainda mais conciso como:

$$CH_3CH(CH_3)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$$

em que os grupos alquilas da ramificação são indicados entre parênteses.

Para praticar: exercício 1

Quantos átomos de hidrogênio há no 2,2-dimetil-hexano? (a) 6, (b) 8, (c) 16, (d) 18, (e) 20.

Para praticar: exercício 2

Escreva a fórmula estrutural condensada para 2,3-dimetil-hexano.

CICLOALCANOS

Os alcanos que formam anéis, ou ciclos, são chamados **cicloalcanos**. Como ilustra a **Figura 24.5**, em alguns casos, as estruturas dos cicloalcanos são desenhadas como *estruturas por linhas*, que são polígonos simples em que cada vértice representa um grupo CH_2. Esse método de representação é similar ao usado para os anéis de benzeno. (Seção 8.6) (Lembre-se da nossa discussão sobre benzeno que, em estruturas aromáticas, cada vértice representa um grupo CH, e não um grupo CH_2.)

Os anéis de carbono contendo menos de cinco átomos de carbono são tensionados porque os ângulos de ligação C—C—C nesses anéis devem ser menores que o ângulo tetraédrico de 109,5°. A tensão aumenta à medida que os anéis ficam menores. No ciclopropano, que tem a forma de um triângulo equilátero, o ângulo é de apenas 60°; essa molécula é, portanto, muito mais reativa que o propano, seu análogo na cadeia linear.

Reflita

As ligações C—C no ciclopropano são mais fracas do que aquelas no ciclo-hexano?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

A fórmula geral dos alcanos de cadeia linear é C_nH_{2n+2}. Qual é a fórmula geral para os cicloalcanos?

Ciclo-hexano — Cada vértice representa um grupo CH_2

Ciclopentano — Cinco vértices = cinco grupos CH_2

Ciclopropano — Três vértices = três grupos CH_2

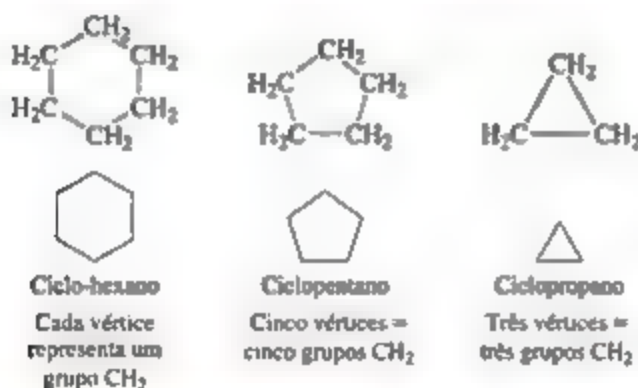



Figura 24.5 Fórmulas estruturais condensadas e estruturas por linhas para três cicloalcanos.

GASOLINA

O petróleo, ou óleo bruto, é uma mistura de hidrocarbonetos com quantidades menores de outros compostos orgânicos contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. A enorme demanda por petróleo para atender às necessidades mundiais de energia tem levado à exploração de fontes de petróleo em locais de risco como o Mar do Norte e o norte do Alasca.

Normalmente, a primeira etapa no *refinamento*, ou processamento, de petróleo consiste em fracioná-lo com base no ponto de ebulição (**Tabela 24.3**). Como, dessas frações, a gasolina é a comercialmente mais importante, vários processos são usados para maximizar seu rendimento.

A *gasolina* é uma mistura de hidrocarbonetos voláteis e hidrocarbonetos aromáticos. Em um motor automotivo convencional, uma mistura de ar e vapor de gasolina é comprimida por um pistão e incendiada por uma centelha elétrica. A queima da gasolina deve provocar uma expansão forte e regular do gás, forçando o pistão para cima e transmitindo força ao longo do eixo de transmissão do motor. Se a combustão do gás ocorre muito rapidamente, o pistão recebe um único baque forte em vez de um impulso forte e regular. O resultado é um som de "detonação" ou "explosão" e uma redução na eficiência com a qual a energia produzida pela combustão é convertida em trabalho.

A *octanagem* de uma gasolina mede sua resistência à detonação. As gasolinas com alta octanagem queimam com mais regularidade e são, por isso, combustíveis mais eficientes (**Figura 24.6**). Os alcanos ramificados e os hidrocarbonetos aromáticos têm octanagem mais alta que os alcanos de cadeia linear. A octanagem da gasolina é obtida pela comparação de suas características de detonação com as do iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) e do heptano. Ao iso-octano atribui-se uma octanagem de 100, enquanto ao heptano, uma octanagem de 0. À gasolina com as mesmas características de detonação, com uma mistura de 91% de iso-octano e 9% de heptano, é atribuída uma octanagem de 91.

A gasolina obtida pelo fracionamento de petróleo (chamada gasolina de *destilação atmosférica*) contém sobretudo hidrocarbonetos de cadeia linear e tem octanagem em torno de 50.

Para aumentar a octanagem, ela é submetida a um processo chamado *reforma catalítica*, que converte os alcanos de cadeia linear em alcanos de cadeia ramificada.

O *craqueamento* é usado para produzir hidrocarbonetos aromáticos e converter parte das frações menos voláteis de petróleo em compostos apropriados para uso como combustível automotivo. No processo de craqueamento, os hidrocarbonetos são misturados com um catalisador e aquecidos de 400 a 500 °C. Os catalisadores usados são minerais naturais argilosos ou misturas sintéticas de $Al_2O_3-SiO_2$. Além de formar moléculas mais apropriadas para a gasolina, o craqueamento resulta na formação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, como o etileno e o propeno. Essas substâncias são usadas em uma variedade de reações para produzir plásticos e outros produtos químicos.

O índice de octanagem da gasolina também aumenta com a adição de determinados compostos chamados *agentes antidetonadores*, ou melhoradores de octanagem. Até meados dos anos 1970 o principal agente antidetonador era o tetraetilchumbo (ou chumbo tetraetila), $(C_2H_5)_4Pb$. Entretanto, ele não é mais usado por causa dos riscos ambientais do chumbo e porque envenena os conversores catalíticos. (Seção 14.7) Atualmente, compostos aromáticos, como o tolueno ($C_6H_5CH_3$), e hidrocarbonetos oxigenados, como o etanol (CH_3CH_2OH), são bastante utilizados como agentes antidetonadores.

Exercícios relacionados: 24.19 e 24.20

Tabela 24.5 Frações de hidrocarbono do petróleo.

Fração	Faixa de tamanho das moléculas	Faixa de ponto de ebulição (°C)	Usos
Gás	C_1 a C_5	−160 a 30	Combustíveis gasosos, produção de H_2
Gasolina de destilação atmosférica	C_5 a C_{12}	de 30 a 200	Combustível de motor
Querosene, óleo de combustível	C_{12} a C_{18}	de 180 a 400	Diesel, combustível de alto-forno, craqueamento
Lubrificantes	de C_{16} para cima	de 350 para cima	Lubrificantes
Parafinas	de C_{20} para cima	Sólidos de baixa fusão	Velas, fósforos
Asfalto	de C_{36} para cima	Resíduos pastosos	Pavimentação de ruas

Figura 24.6 Índice de octanagem. A octanagem da gasolina mede sua resistência à detonação quando queimada em um motor e, como mostrado na bomba, é de 89.

REAÇÕES DE ALCANOS

Por conterem apenas ligações C—C e C—H, muitos alcanos são relativamente não reativos. Em temperatura ambiente, por exemplo, não reagem com ácidos, bases ou fortes agentes oxidantes. Sua baixa reatividade química, como observado na Seção 24.1, deve-se basicamente à força e à ausência de polaridade das ligações C—C e C—H.

Entretanto, os alcanos não são completamente inertes. Uma de suas reações mais importantes do ponto de vista comercial é a *combustão* ao ar, a base de seu uso como combustível. (Seção 3.2) Por exemplo, a combustão completa do etano ocorre de acordo com esta reação altamente exotérmica:

$$2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2\,855 \text{ kJ}$$

24.3 | ALCENOS, ALCINOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Por terem apenas ligações simples, os alcanos contêm o maior número possível de átomos de hidrogênio por átomo de carbono. Por isso, são chamados de *hidrocarbonetos saturados*. Os alcenos, alcinos e hidrocarbonetos

aromáticos apresentam ligações múltiplas carbono–carbono (duplas, triplas ou π deslocalizadas). Como resultado, eles têm menos hidrogênio do que um alcano com o mesmo número de átomos de carbono. Coletivamente, são chamados de *hidrocarbonetos insaturados*. De modo geral, as moléculas insaturadas são mais reativas do que as saturadas.

ALCENOS

Os alcenos são hidrocarbonetos insaturados que contêm uma ligação C=C. O alceno mais simples é $CH_2{=}CH_2$, chamado eteno (IUPAC) ou etileno (nome comum), e tem um papel importante como hormônio vegetal na germinação de sementes e no amadurecimento de frutas. O próximo membro da série é $CH_3{-}CH{=}CH_2$, chamado propeno ou propileno. Para os alcanos com quatro ou mais átomos de carbono, existem vários isômeros para cada fórmula molecular. Por exemplo, existem quatro isômeros de C_4H_8, como mostrado na **Figura 24.7**. Observe tanto suas estruturas quanto os respectivos nomes.

Os nomes dos alcenos são baseados na cadeia mais longa e contínua de átomos de carbono que contém a ligação dupla. O nome dado à cadeia é obtido trocando-se a terminação do nome do alcano correspondente de *-ano* para *-eno*. O composto à esquerda na Figura 24.7, por exemplo, tem ligação dupla como parte de uma cadeia de três carbonos, assim, o alceno "base" é o propeno.

A localização da ligação dupla ao longo da cadeia do alceno é indicada por um prefixo numérico que designa o número do átomo de carbono que faz parte da ligação dupla e está mais próximo de uma extremidade da cadeia. Sempre se numera a cadeia a partir da extremidade que nos remete mais rapidamente à ligação dupla e, portanto, resulta no menor prefixo numérico. No propeno, a única posição possível para a ligação dupla é entre o primeiro e o segundo carbonos, de modo que um prefixo indicador de sua localização é desnecessário. Para o buteno (Figura 24.7), existem duas posições possíveis para a ligação dupla: após o primeiro carbono (1-buteno) ou após o segundo carbono (2-buteno).

Reflita

Quantos locais distintos existem para uma ligação dupla em uma cadeia linear de cinco carbonos?

Se uma substância apresenta duas ou mais ligações duplas, cada uma delas é indicada por um prefixo numérico, e a terminação do nome é alterada para identificar o número de ligações duplas: dieno (duas), trieno (três) etc. Por exemplo, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ é o 1,4-pentadieno.

Os dois isômeros à direita na Figura 24.7 diferem nas localizações relativas de seus grupos metil. Esses dois compostos são **isômeros geométricos**, compostos que têm a mesma fórmula molecular e os mesmos grupos ligados entre si, mas diferem no arranjo espacial dos grupos. (Seção 23.4) No isômero cis os dois grupos metil estão em um mesmo lado da ligação dupla, enquanto no isômero trans eles estão em lados opostos. Os isômeros geométricos possuem propriedades físicas distintas e podem diferir significativamente no comportamento químico.

O isomerismo geométrico em alcenos surge porque, diferentemente da ligação C–C, a ligação C=C não permite a livre rotação. Lembre-se de que a ligação dupla entre dois átomos de carbono consiste em uma ligação σ e outra π. A **Figura 24.8** mostra um alceno cis. O eixo da ligação carbono–carbono e as ligações com os átomos de hidrogênio e com os grupos alquilas (denominados R) estão todos em um plano, e os orbitais *p* que formam a ligação π estão perpendiculares a esse plano.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quantos isômeros existem para o propeno, C_3H_6?

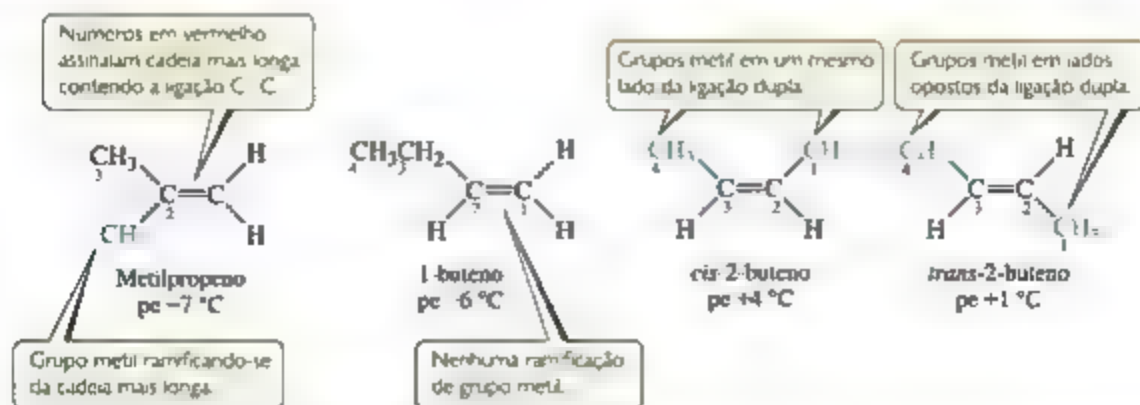



Figura 24.7 O alceno C_4H_8 tem quatro isômeros estruturais.

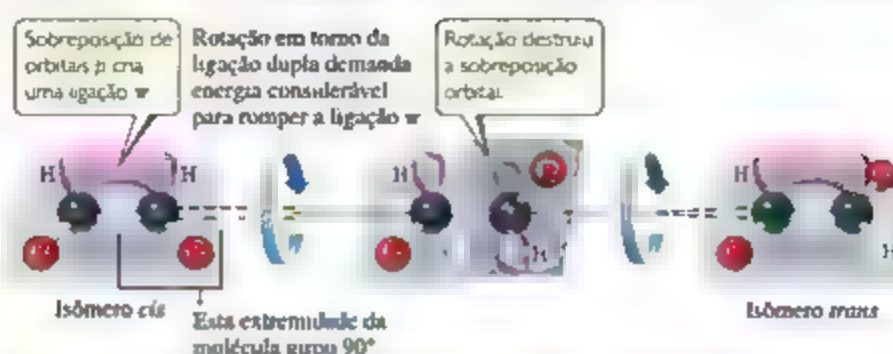



Figura 24.8 Isômeros geométricos existem porque a rotação em torno de uma ligação dupla carbono–carbono requer muita energia para ocorrer em temperaturas normais.

Como indicado na Figura 24.8, a rotação ao redor da ligação dupla carbono–carbono exige que a ligação π seja rompida, processo esse que demanda considerável energia (aproximadamente 250 kJ/mol). Tendo em vista que a rotação ao redor de uma ligação dupla não ocorre facilmente, os isômeros cis e trans de um alceno não podem se converter entre si com facilidade e, portanto, existem como compostos distintos.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.3

Desenhando isômeros

Desenhe todos os isômeros estruturais e geométricos do penteno, C_5H_{10}, que apresentam uma cadeia de hidrocarbonetos não ramificada.

SOLUÇÃO

Analise Pede-se para desenhar todos os isômeros (tanto os estruturais quanto os geométricos) para um alceno com uma cadeia de cinco carbonos.

Planeje Como o nome usado para designar o composto é penteno, e não pentadieno ou pentatrieno, sabemos que a cadeia de cinco carbonos contém apenas uma ligação dupla carbono–carbono. Assim, podemos iniciar colocando primeiro a ligação dupla em várias posições ao longo da cadeia, lembrando que a cadeia pode ser numerada a partir de ambos os lados. Após encontrar as diversas posições distintas para a ligação dupla, podemos verificar se a molécula pode ter isômeros cis e trans.

Resolva Pode haver uma ligação dupla depois do primeiro carbono (1-penteno) ou do segundo carbono (2-penteno). Essas são as duas únicas possibilidades, porque a cadeia pode ser numerada a partir de ambos os lados. Assim, o que poderíamos chamar erroneamente de 3-penteno é, na realidade, 2-penteno, como se vê ao numerar a cadeia de carbono pelo outro lado.

$$\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{5}{C}$$

$$\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{=}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{5}{C}$$

$$\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}{-}\overset{5}{C} \quad \text{renumerado como} \quad \overset{5}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{3}{C}{=}\overset{2}{C}{-}\overset{1}{C}$$

$$\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{-}\overset{4}{C}{=}\overset{5}{C} \quad \text{renumerado como} \quad \overset{5}{C}{-}\overset{4}{C}{-}\overset{3}{C}{-}\overset{2}{C}{=}\overset{1}{C}$$

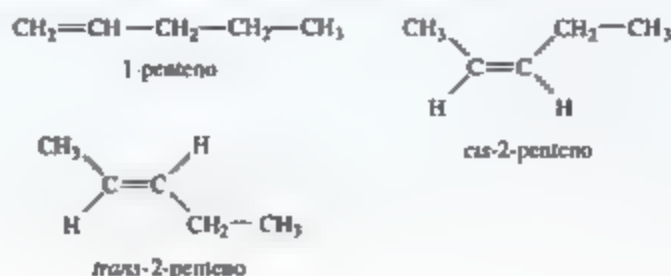
Como o primeiro átomo de C no 1-penteno está ligado a dois átomos de H, não existem isômeros cis-trans. No entanto, existem isômeros cis e trans para o 2-penteno. Assim, os três isômeros possíveis são:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

1-penteno

cis-2-penteno: CH_3 e $CH_2{-}CH_3$ do mesmo lado da ligação C=C; H e H do mesmo lado

cis-2-penteno

trans-2-penteno: CH_3 e H acima; H e $CH_2{-}CH_3$ abaixo

trans-2-penteno

(Você pode se convencer de que o *cis*- ou o *trans*-3-penteno são idênticos ao *cis*- ou ao *trans*-2-penteno, respectivamente. Contudo, *cis*-2-penteno e *trans*-2-penteno são os nomes corretos porque possuem prefixos de números mais baixos.)

Para praticar: exercício 1

Quais destes compostos não existem?

(a) 1,2,3,4,5,6,7-octa-hepteno, (b) *cis*-2-butano, (c) *trans*-3-hexeno, (d) 1-propeno, (e) *cis*-4-deceno.

Para praticar: exercício 2

Quantos isômeros de cadeia linear existem para o hexeno, C_6H_{12}?

ALCINOS

Os alcinos são hidrocarbonetos insaturados que contêm uma ou mais ligações C≡C. O mais simples deles é o acetileno (C_2H_2), uma molécula altamente reativa. Quando o acetileno é queimado em um fluxo de oxigênio em um maçarico de oxiacetileno, a chama atinge aproximadamente 3.200 K. Visto que os alcinos são, de modo geral, moléculas altamente reativas, não estão tão amplamente distribuídos na natureza quanto os alcenos; entretanto, os alcinos são intermediários importantes em muitos processos industriais.

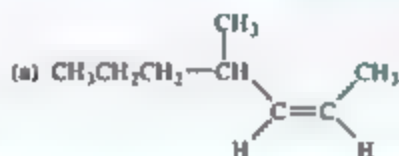
Os alcinos são nomeados pela identificação da cadeia contínua mais longa na molécula que contém a ligação tripla e pela modificação da terminação do nome do alcano correspondente de *-ano* para *-ino*, como mostrado no *Exercício resolvido 24.4*.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.4

Nomeando hidrocarbonetos insaturados

Dê nome aos seguintes compostos.

(a) $CH_3CH_2CH_2-CH(CH_3)-CH=CH-CH_3$ (H e H do mesmo lado da ligação dupla)

(b) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-C\equiv CH$

SOLUÇÃO

Analise Temos as fórmulas estruturais condensadas de um alceno e de um alcino, e devemos dar nome aos compostos.

Planeje Em cada caso, o nome é baseado no número de átomos de carbono na cadeia de carbono contínua mais longa que contém a ligação múltipla. No caso do alceno, deve-se tomar cuidado para indicar se é possível o isomerismo cis-trans e, se for, qual isômero é dado.

Resolva (a) A cadeia contínua mais longa de átomos de carbono que contém a ligação dupla é de sete átomos. O composto "base" é, por conseguinte, o hepteno. Como a ligação dupla começa no carbono 2 (numerando-se da extremidade mais próxima da ligação dupla), temos o 2-hepteno. Com um grupo metil no átomo de carbono 4, temos 4-metil-2-hepteno. A configuração geométrica na ligação dupla é cis (isto é, os grupos alquilas estão ligados aos carbonos da ligação dupla do mesmo lado). Assim, o nome completo é 4-metil-*cis*-2-hepteno.

(b) A cadeia contínua mais longa contendo a ligação tripla tem seis átomos de carbono; logo, esse composto é derivado do hexino. A ligação tripla vem depois do primeiro carbono (numerando-se a partir da direita), tornando-o um derivado do 1-hexino. A ramificação da cadeia do hexino contém três átomos de carbono, tornando-o um grupo propil. Uma vez que esse substituinte está localizado em C3 da cadeia do hexino, a molécula é o 3-propil-1-hexino.

Para praticar: exercício 1

Se um composto possui duas ligações triplas carbono–carbono e uma ligação dupla carbono–carbono, que tipo de composto ele é?

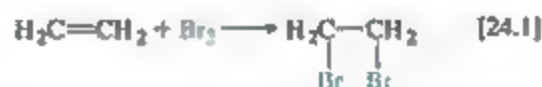
(a) um enoino, (b) um dienoino, (c) um trienoino, (d) um enodiino, (e) um enotriino.

Para praticar: exercício 2

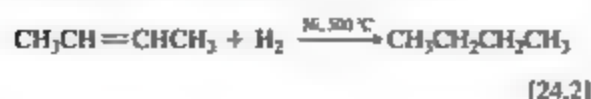
Desenhe a fórmula estrutural condensada para o 4-metil-2-pentino.

REAÇÕES DE ADIÇÃO DE ALCENOS E ALCINOS

A presença de ligações duplas ou triplas carbono–carbono nos hidrocarbonetos aumenta notavelmente a reatividade química deles. As reações mais características de alcenos e alcinos são as **reações de adição**, nas quais um reagente é adicionado aos dois átomos que formam a ligação múltipla. Um exemplo simples é a adição de bromo ao etileno para produzir o 1,2,-dibromoetano:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow H_2C(Br){-}CH_2(Br) \qquad [24.1]$$

A ligação π no etileno é rompida, e os elétrons que formaram a ligação são usados para formar duas ligações σ com os dois átomos de bromo. A ligação σ entre os átomos de carbono é mantida.

A adição de H_2 converte o alceno em um alcano:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, 500 °C}} CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad [24.2]$$

A reação entre um alceno e H_2, chamada *hidrogenação*, não ocorre facilmente sob condições ordinárias de temperatura e pressão. Uma razão para a falta de reatividade do H_2 frente aos alcenos é a alta entalpia de ligação do H_2. Para promover a reação, é necessário elevar a temperatura (500 °C) e usar um catalisador (como Ni) que auxilie na ruptura da ligação H—H. Escrevemos tais condições sobre a seta da reação para indicar que eles devem estar presentes para que a reação ocorra. Os catalisadores mais usados são metais finamente divididos nos quais o H_2 é adsorvido. ∞ (Seção 14.7)

Os haletos de hidrogênio e a água também podem ser adicionados à ligação dupla dos alcenos, como ilustrado nas seguintes reações do etileno:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br \qquad [24.3]$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH \qquad [24.4]$$

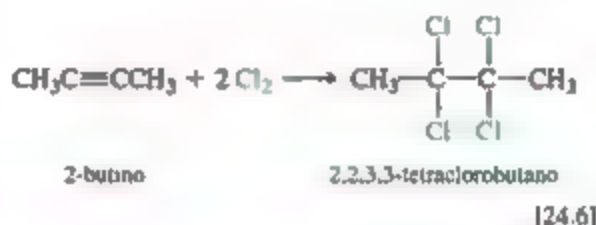
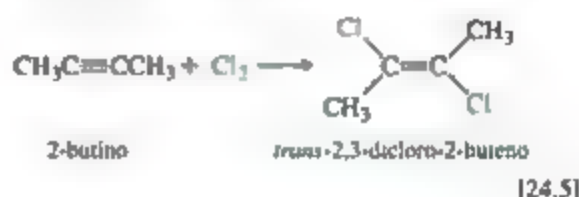
A adição de água é catalisada por um ácido forte, como H_2SO_4.

As reações de adição dos alcinos lembram as dos alcenos, como mostrado nos seguintes exemplos:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + Cl_2 \longrightarrow \text{(Cl)(CH}_3\text{)C=C(CH}_3\text{)(Cl)} \qquad [24.5]$$

2-butino — *trans*-2,3-dicloro-2-buteno

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2\,Cl_2 \longrightarrow CH_3{-}CCl_2{-}CCl_2{-}CH_3 \qquad [24.6]$$

2-butino — 2,2,3,3-tetraclorobutano

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.5

Determinação do produto de uma reação de adição

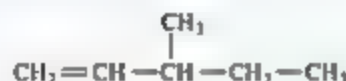
Escreva a fórmula estrutural condensada do produto da hidrogenação do 3-metil-1-penteno.

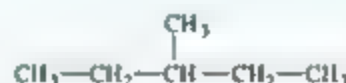
SOLUÇÃO

Análise Pede-se para determinar o composto formado quando um alceno em particular sofre hidrogenação (reação com H_2) e escrever a fórmula estrutural condensada do produto.

Planeje Para determinar a fórmula estrutural condensada do produto, devemos primeiro escrever a fórmula estrutural ou a estrutura de Lewis do reagente. Na hidrogenação do alceno, o H_2 adiciona-se à ligação dupla, produzindo um alcano.

Resolva O nome do composto de partida revela que temos uma cadeia de cinco átomos de carbono com uma ligação dupla em uma ponta (posição 1) e um grupo metil em C3:

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$$

A hidrogenação — adição de dois átomos de H aos carbonos da ligação dupla — leva ao seguinte alcano:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$$

Comentário A cadeia mais longa nesse alcano tem cinco átomos de carbono; seu nome é, portanto, 3-metilpentano.

Para praticar: exercício 1

Qual produto é formado a partir da hidrogenação do 2-metil-propeno? (a) propano, (b) butano, (c) 2-metilbutano, (d) 2-metilpropano, (e) 2-metilpropeno.

Para praticar: exercício 2

A adição de HCl a um alceno forma o 2-cloropropano. Qual é o alceno?

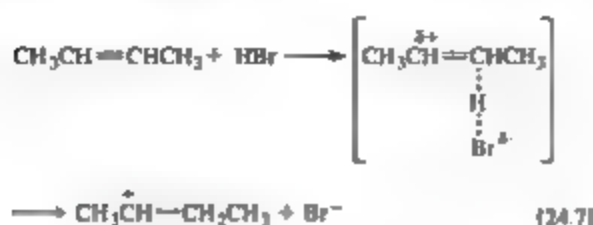
MECANISMO DE REAÇÕES DE ADIÇÃO

À medida que o entendimento da química foi aprofundado, os químicos avançaram da mera catalogação das reações que ocorrem para a explicação de *como* elas prosseguem, ao descreverem cada etapa de uma reação com base em evidências experimentais e teóricas. O conjunto dessas etapas é chamado de *mecanismo de reação*. ∞ (Seção 14.6)

A reação de adição entre HBr e um alceno, por exemplo, é considerada um processo de duas etapas. Na primeira, a etapa

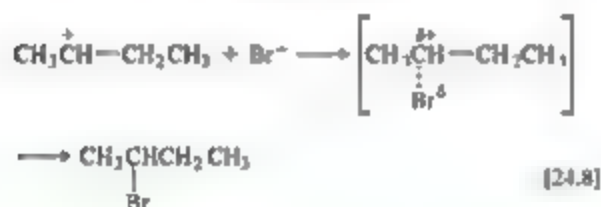
determinante da velocidade ∞ (Seção 14.6), a molécula de HBr ataca a ligação dupla rica em elétrons, transferindo um próton para um dos átomos de carbono. Na reação do 2-buteno com HBr, por exemplo, a primeira etapa prossegue da seguinte maneira.

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3\overset{\delta+}{C}H{=}CHCH_3 \\ \vdots \\ H \\ \vdots \\ Br^{\delta-} \end{array} \right]$$

$$\longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \qquad [24.7]$$

O par de elétrons que formou a ligação π é usado para formar a nova ligação C—H.

A segunda etapa, mais rápida, consiste na adição de Br^- ao carbono carregado positivamente. O íon brometo doa um par de elétrons ao carbono, formando a ligação C—Br.

$$CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3\overset{\delta+}{C}H{-}CH_2CH_3 \\ \vdots \\ Br^{\delta-} \end{array} \right]$$

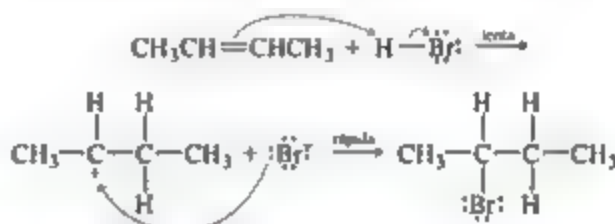
$$\longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \qquad [24.8]$$

Como a etapa determinante da velocidade da reação envolve tanto o alceno quanto o ácido, a lei da velocidade para a reação é de segunda ordem, sendo de primeira ordem em relação ao brometo e ao alceno.

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[CH_3CH{=}CHCH_3]}{\Delta t}$$
$$= k[CH_3CH{=}CHCH_3][HBr] \qquad [24.9]$$

O perfil de energia da reação é mostrado na **Figura 24.9**. O primeiro máximo de energia representa o estado de transição na primeira etapa; e o segundo máximo, o estado de transição na segunda etapa. O mínimo de energia corresponde às energias das espécies intermediárias, $CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3$ e Br^-.

Para mostrar como os elétrons se deslocam durante reações como essas, os químicos frequentemente usam setas curvadas apontando na direção do fluxo de elétrons. Para a adição do HBr ao 2-buteno, por exemplo, os deslocamentos nas posições dos elétrons são mostrados como

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H{-}\ddot{\underset{..}{Br}}{:} \xrightarrow{\text{lenta}}$$

$$CH_3{-}\overset{H}{\underset{+}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}CH_3 + {:}\ddot{\underset{..}{Br}}{:}^- \xrightarrow{\text{rápida}} CH_3{-}\overset{H}{\underset{:Br:}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}CH_3$$

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais características de um perfil de energia permitem distinguir entre um intermediário e um estado de transição?

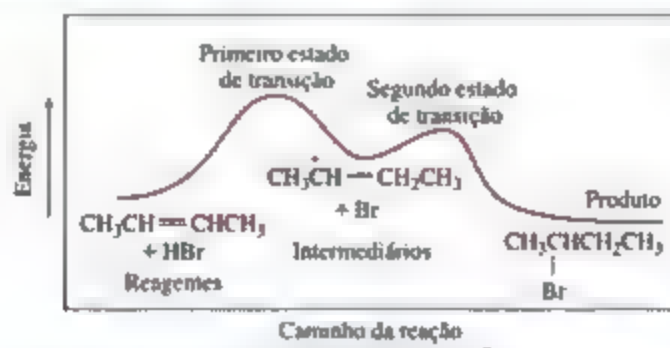



Figura 24.9 Perfil de energia para adição de HBr ao 2-buteno. Os dois máximos revelam que esse é um mecanismo de duas etapas.

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

O hidrocarboneto aromático mais simples é o benzeno (C_6H_6), e sua estrutura é mostrada na **Figura 24.10**, com alguns outros deles. Por ser o hidrocarboneto aromático mais importante, o benzeno será o foco da maior parte de nossa discussão.

ESTABILIZAÇÃO DOS ELÉTRONS π POR DESLOCALIZAÇÃO

Desenhar uma estrutura de Lewis para o benzeno implica desenhar um anel que contém três ligações duplas CC e três ligações simples CC. ∞ (Seção 8.6) Pode-se,

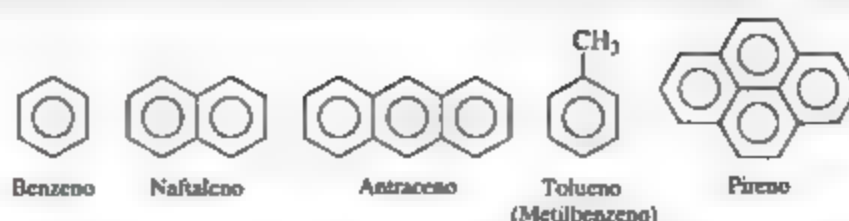



Figura 24.10 Estruturas em linhas e nomes comuns de vários compostos aromáticos. Os anéis aromáticos são representados por hexágonos com um círculo inscrito em seu interior para denotar ligações π deslocalizadas. Cada vértice representa um átomo de carbono. Cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos — três átomos de carbono ou dois átomos de carbono e um de hidrogênio —, de modo que cada carbono forma as quatro ligações necessárias.

assim, esperar que o benzeno se assemelhe aos alcenos e seja altamente reativo. O benzeno e outros hidrocarbonetos aromáticos são muito mais estáveis que os alcenos porque os elétrons π estão deslocalizados nos orbitais π. ∞∞ (Seção 9.6)

Podemos estimar a estabilização dos elétrons π no benzeno comparando a energia necessária para formar o ciclo-hexano pela adição de hidrogênio ao benzeno, ao ciclo-hexeno (uma ligação dupla) e ao 1,4-ciclo-hexadieno (duas ligações duplas):

Benzeno + $3\,H_2$ ⟶ ciclo-hexano $\quad \Delta H^\circ = -208$ kJ/mol

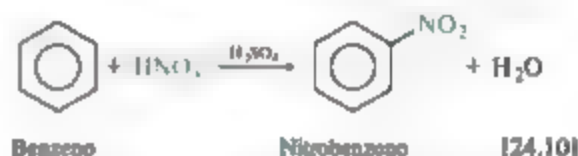
Ciclo-hexeno + H_2 ⟶ ciclo-hexano $\quad \Delta H^\circ = -120$ kJ/mol

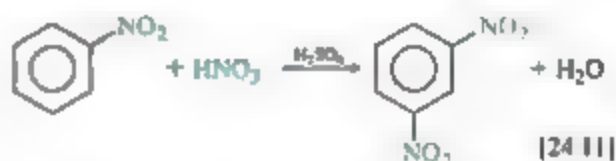
1,4-ciclo-hexadieno + $2\,H_2$ ⟶ ciclo-hexano $\quad \Delta H^\circ = -232$ kJ/mol

A partir da segunda e da terceira reação, verificamos que a energia necessária para hidrogenar cada ligação dupla é aproximadamente 118 kJ/mol por ligação. O benzeno contém o equivalente a três ligações duplas. Poderíamos esperar, com isso, que a energia de hidrogenação do benzeno fosse cerca de três vezes −118, ou −354 kJ/mol, se o benzeno se comportasse como se fosse o "ciclo-hexatrieno", isto é, se ele se comportasse como se tivesse três ligações duplas isoladas em um anel. Em vez disso, a energia liberada é 146 kJ menor que isso, indicando que o benzeno é mais estável do que se esperaria para três ligações duplas. A diferença de 146 kJ/mol entre o calor de hidrogenação esperado (−354 kJ/mol) e o calor de hidrogenação observado (−208 kJ/mol) deve-se à estabilização dos elétrons pela deslocalização nos orbitais π que se estendem ao redor do anel. Os químicos chamam essa energia de *energia de ressonância*.

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO

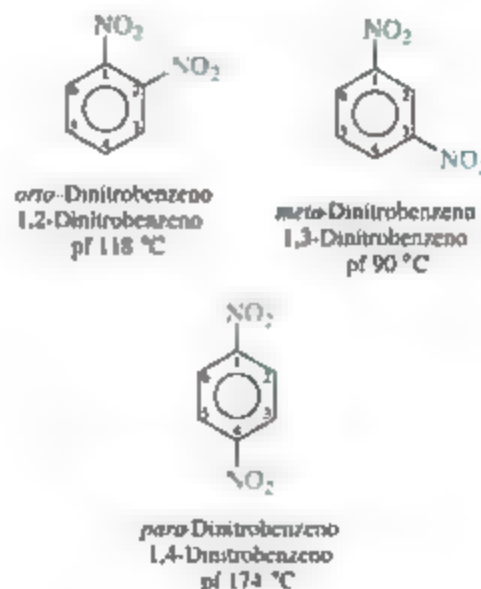
Apesar de serem insaturados, os hidrocarbonetos aromáticos *não sofrem reações de adição com tanta facilidade*. As ligações π deslocalizadas faz com que os compostos aromáticos se comportem de maneira bastante diferente dos alcenos e alcinos. O benzeno, por exemplo, não adiciona Cl_2 ou Br_2 às suas ligações duplas sob condições ordinárias. Por outro lado, os hidrocarbonetos aromáticos sofrem **reações de substituição** com relativa facilidade. Nesse tipo de reação, um átomo de hidrogênio da molécula é removido e substituído por outro átomo ou grupo de átomos. Quando o benzeno é aquecido em uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, por exemplo, o hidrogênio é substituído pelo grupo nitro, NO_2.

Benzeno + HNO_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ Nitrobenzeno + H_2O **[24.10]**

Um tratamento mais vigoroso resulta na substituição por um segundo grupo nitro na molécula:

Nitrobenzeno + HNO_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ 1,3-dinitrobenzeno + H_2O **[24.11]**

Existem três isômeros possíveis do benzeno contendo dois grupos nitro: o 1,2- ou *orto*-; o 1,3- ou *meta*-, e o 1,4- ou *para*-isômero de dinitrobenzeno:

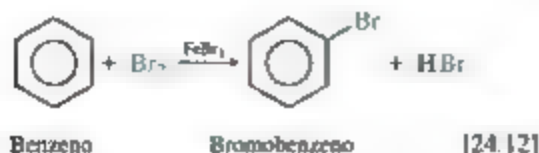
orto-Dinitrobenzeno
1,2-Dinitrobenzeno
pf 118 °C

meta-Dinitrobenzeno
1,3-Dinitrobenzeno
pf 90 °C

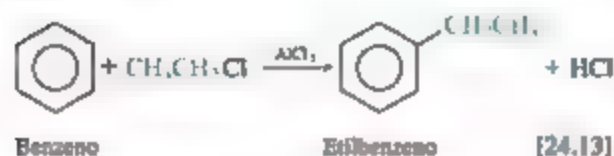
para-Dinitrobenzeno
1,4-Dinitrobenzeno
pf 174 °C

Na reação da Equação 24.11, o principal produto é o isômero *meta*.

Uma outra reação de substituição é a bromação do benzeno, realizada usando-se $FeBr_3$ como catalisador:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr \quad [24.12]$$

Benzeno Bromobenzeno

Em uma reação similar, chamada de *reação Friedel–Crafts*, os grupos alquilas podem ser substituídos em um anel aromático pela reação de um haleto de alquila com um composto aromático na presença de $AlCl_3$ como catalisador:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl \quad [24.13]$$

Benzeno Etilbenzeno

Reflita

Quando o hidrocarboneto aromático naftaleno, mostrado na Figura 24.10, reage com ácidos nítrico e sulfúrico, são formados dois compostos com um grupo nitro. Desenhe as estruturas desses dois compostos.

24.4 | GRUPOS FUNCIONAIS ORGÂNICOS

As ligações duplas C=C de alcenos e as ligações triplas C≡C de alcinos são apenas dois dos muitos grupos funcionais em moléculas orgânicas. Como já observado, cada um desses grupos sofre reações características, e isso também se aplica a todos os demais grupos funcionais. Cada tipo distinto de grupo funcional sofre, com frequência, os mesmos tipos de reações em toda molécula, independentemente do tamanho e da complexidade da molécula. Assim, a química de uma molécula orgânica é dominada em larga escala pela presença de tais grupos funcionais.

A **Tabela 24.6** relaciona os grupos funcionais mais comuns. Observe que, além das ligações C=C ou C≡C, eles contêm O, N ou um átomo de halogênio, X.

Podemos pensar nas moléculas orgânicas como sendo compostas de grupos funcionais ligados a um ou mais grupos alquilas. Esses grupos, constituídos de ligações simples C—C e C—H, são as partes menos reativas das moléculas. Ao descrever os aspectos gerais dos compostos orgânicos, os químicos costumam usar a designação R para representar um grupo alquila: metil, etil, propil etc. Os alcanos, por exemplo, que não contêm grupos funcionais, são representados como R—H. Os álcoois, que contêm o grupo funcional —OH, são representados como R—OH. Se dois ou mais grupos alquilas diferentes estiverem presentes em uma molécula, serão designados como R, R', R'', e assim por diante.

ÁLCOOIS

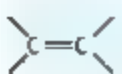
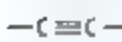
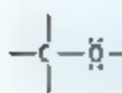
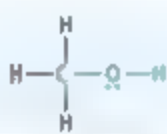
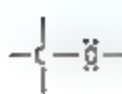
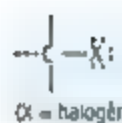
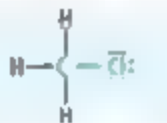
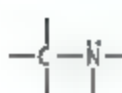
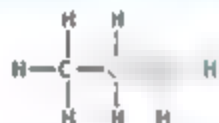
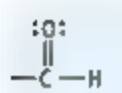
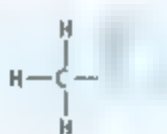
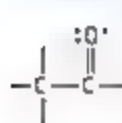
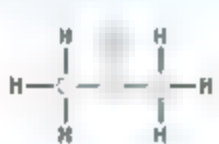
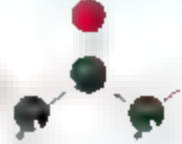
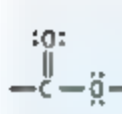
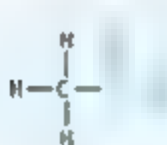
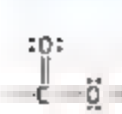
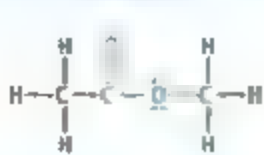
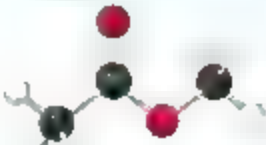
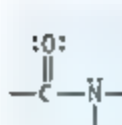
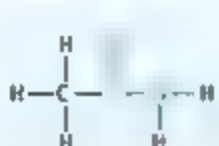
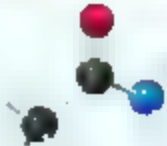
Os **álcoois** são compostos em que um ou mais hidrogênios de um hidrocarboneto "base" foram substituídos pelo grupo funcional —OH, chamado *grupo hidroxila* ou *grupo álcool*. Observe na **Figura 24.11** que o nome de um álcool termina em *-ol*. Os álcoois simples são nomeados trocando-se a última letra no nome do alcano correspondente pelo sufixo *-ol*; por exemplo, o etano torna-se etan*ol*. Quando necessário, a localização do grupo OH é designada por um prefixo numérico apropriado que indica o número do átomo de carbono que carrega o grupo OH.

A ligação O—H é polar; logo, os álcoois são muito mais solúveis em solventes polares que os respectivos hidrocarbonetos. O grupo funcional —OH pode participar também na formação de ligações de hidrogênio. Como resultado, os pontos de ebulição dos álcoois são muito mais elevados que dos seus alcanos "base".

A **Figura 24.12** mostra vários produtos comerciais que consistem, inteiramente ou em grande parte, em álcoois.

O álcool mais simples — metanol (álcool metílico) — apresenta diversos usos industriais e é produzido em larga escala aquecendo-se o monóxido de carbono e o hidrogênio sob pressão na presença de um catalisador de óxido metálico:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[400\,°C]{200-300\,atm} CH_3OH(g) \quad [24.14]$$

Uma vez que o metanol tem octanagem muito alta como combustível automotivo, ele é usado como aditivo na gasolina e como combustível puro nos Estados Unidos.

O etanol (álcool etílico, C_2H_5OH) é um produto da fermentação de carboidratos como o açúcar e o amido. Na ausência de ar, as células de levedo convertem os carboidratos em uma mistura de etanol e CO_2.

$$C_6H_{12}O_6(aq) \xrightarrow{levedo} 2\,C_2H_5OH(aq) + 2\,CO_2(g) \quad [24.15]$$

No processo, o levedo obtém energia necessária para o crescimento. Essa reação é realizada sob condições cuidadosamente controladas para produzir cerveja, vinho e outras bebidas nas quais o etanol (denominado apenas como "álcool" na linguagem cotidiana) é o ingrediente ativo.

O álcool poli-hidroxílico (aquele com mais de um grupo OH) mais simples é o 1,2-etanodiol (etilenoglicol, $HOCH_2CH_2OH$), o principal ingrediente dos anticongelantes automotivos. Outro álcool poli-hidroxílico comum é o 1,2,3-propanotriol (glicerol, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$), um líquido viscoso que se dissolve rapidamente em água e é utilizado em cosméticos como um emoliente da pele e em alimentos e doces para mantê-los úmidos.

Tabela 24.6 Grupos funcionais mais comuns.

Grupo funcional	Tipo de composto	Sufixo ou prefixo	Exemplo: Fórmula estrutural	Exemplo: Modelo bola e bastão	Nome sistemático (nome comum)
C=C	Alceno	-eno	$H_2C{=}CH_2$		Eteno (etileno)
—C≡C—	Alcino	-ino	H—C≡C—H		Etino (acetileno)
—C—Ö—H	Álcool	-ol	H_3C—O—H		Metanol (álcool metílico)
—C—Ö—C—	Éter	éter	H_3C—O—CH_3		Éter dimetílico
—C—X: (X = halogênio)	Halogeneto de alquila ou halogenoalcano	halo-	H_3C—Cl:		Clorometano (cloreto de metila)
—C—N—	Amina	-amina	H_3C—CH_2—NH_2		Etilamina
—C(=O)—H	Aldeído	-al	H_3C—CHO		Etanal (acetaldeído)
—C—C(=O)—C—	Cetona	-ona	H_3C—CO—CH_3		Propanona (acetona)
—C(=O)—Ö—H	Ácido carboxílico	ácido -oico	H_3C—COOH		Ácido etanoico (ácido acético)
—C(=O)—Ö—C—	Éster	-oato	H_3C—CO—O—CH_3		Etanoato de metila (acetato de metila)
—C(=O)—N—	Amida	-amida	H_3C—CO—NH—H		Etanamida (acetamida)

$CH_3-CH(OH)-CH_3$
2-propanol
Álcool isopropílico; álcool para assepsia

$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$
2-metil-2-propanol
Álcool ter-butílico

$CH_2(OH)-CH_2(OH)$
1,2-etanodiol
Etilenoglicol

C_6H_5OH
Fenol

$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$
1,2,3-propanotriol
glicerina; glicerol

2,15-dimetil-14-(1,5-dimetil-hexil)tetraciclo[8.7.0.0^{2,7}.0^{11,15}]heptacos-7-en-5-ol
Colesterol

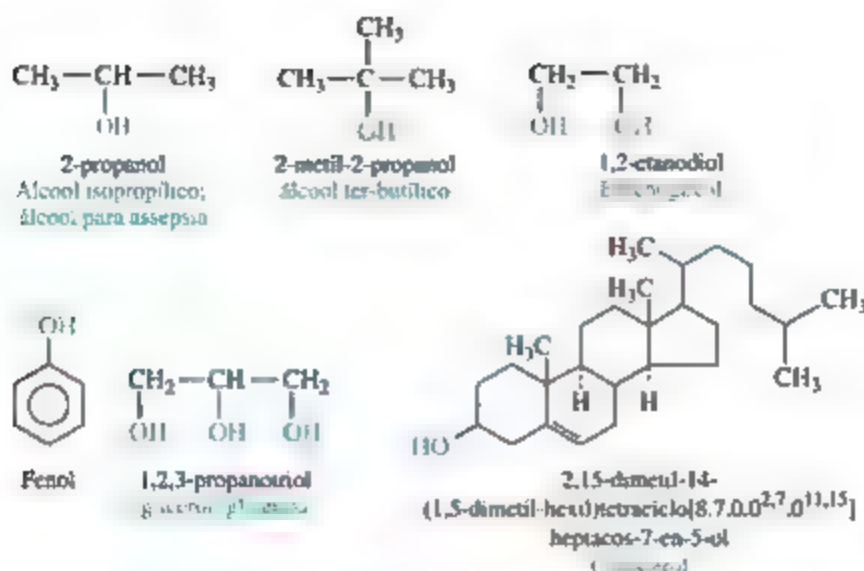



Figura 24.11 Fórmulas estruturais condensadas de seis álcoois importantes. Nomes comuns são dados em azul.

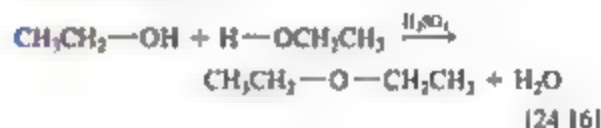
Figura 24.12 Álcoois do dia a dia. Muitos dos produtos que usamos todos os dias — do álcool para assepsia ao spray de cabelo e aos anticongelantes — são constituídos integral ou parcialmente de álcoois.

O fenol é o composto mais simples com um grupo OH ligado a um anel aromático. Um dos efeitos mais notáveis do grupo aromático é a acidez bastante elevada do grupo OH. O fenol é aproximadamente 1 milhão de vezes mais ácido em água do que um álcool não aromático. Mesmo assim, não é um ácido muito forte ($K_a = 1{,}3 \times 10^{-10}$). O fenol é usado industrialmente para fabricar plásticos e corantes e também como anestésico tópico em *sprays* para garganta inflamada.

O colesterol, mostrado na Figura 24.11, é um álcool de importância bioquímica. O grupo OH compreende apenas um pequeno componente dessa molécula, de modo que o colesterol é apenas levemente solúvel em água (2,6 g/L de H_2O). O colesterol é um componente normal e essencial de nosso organismo; entretanto, quando presente em quantidades excessivas, pode precipitar da solução. Ele precipita na vesícula biliar formando protuberâncias chamadas *cálculos biliares* e também pode precipitar contra as paredes das veias e artérias, contribuindo para o aumento da alta pressão sanguínea e outros problemas cardiovasculares.

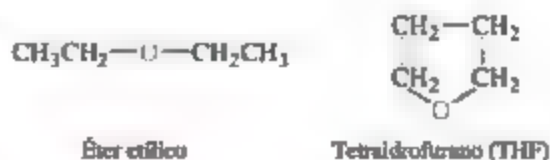
ÉTERES

Os compostos em que dois grupos hidrocarbonetos estão ligados a um oxigênio são chamados de **éteres**. Éteres podem ser formados a partir de duas moléculas de álcool, liberando uma molécula de água. A reação é catalisada pelo ácido sulfúrico, que absorve a água para removê-la do sistema:

$$CH_3CH_2-OH + H-OCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O \qquad [24.16]$$

Uma reação em que água é liberada a partir de duas substâncias denomina-se *reação de condensação*. (seções 12.8 e 22.8)

Tanto o éter etílico quanto o éter cíclico tetraidrofurano são solventes comumente usados em reações orgânicas. O éter etílico já foi usado como anestésico (conhecido simplesmente como "éter" nesse contexto), mas apresentava consideráveis efeitos colaterais.

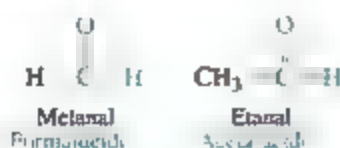
$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$
Éter etílico

CH_2-CH_2, CH_2 CH_2, O (anel)
Tetraidrofurano (THF)

ALDEÍDOS E CETONAS

Vários dos grupos funcionais listados na Tabela 24.6 contêm o **grupo carbonila**, C=O. Esse grupo, junto com os átomos ligados ao seu carbono, define vários grupos funcionais importantes que analisamos nesta seção.

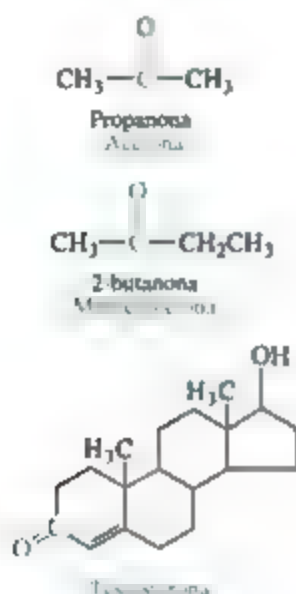
Nos **aldeídos**, o grupo carbonila tem no mínimo um átomo de hidrogênio ligado a ele:

$H-C(=O)-H$ **Metanal**

$CH_3-C(=O)-H$ **Etanal**

Nas **cetonas**, o grupo carbonila ocorre no interior de uma cadeia carbônica e está, assim, ladeado por átomos de carbono:

$CH_3-C(=O)-CH_3$ **Propanona**

$CH_3-C(=O)-CH_2CH_3$ **2-butanona**

OH, H_3C, H_3C, O

Os nomes sistemáticos dos aldeídos têm a terminação *-al* e os nomes das cetonas a terminação *-ona*. Observe que a testosterona tem tanto o grupo álcool quanto o cetona; o grupo funcional da cetona domina as propriedades moleculares. Por isso, a testosterona é considerada em primeiro lugar uma cetona e em segundo lugar um álcool, e seu nome reflete suas propriedades cetônicas.

Muitos compostos encontrados na natureza possuem um grupo funcional aldeído ou cetona. Os aromatizantes de baunilha e de canela são aldeídos naturais. Dois isômeros da carvona fornecem os sabores característicos das folhas de hortelã e das sementes de alcaravia.

As cetonas são menos reativas que os aldeídos e são usadas extensivamente como solventes. A cetona mais utilizada, a acetona é completamente miscível em água e também dissolve uma grande variedade de substâncias orgânicas.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÉSTERES

Os **ácidos carboxílicos** contêm o grupo funcional **carboxila**, geralmente escrito como COOH. (Seção 16.10) Esses ácidos fracos estão largamente distribuídos na natureza e são comuns em frutas cítricas. (Seção 4.3) Eles também se destacam na fabricação de polímeros utilizados para produzir fibras, filmes e tintas. A **Figura 24.13** mostra as fórmulas estruturais de vários ácidos carboxílicos.

Os nomes comuns de muitos ácidos carboxílicos são baseados em suas origens históricas. O ácido fórmico, por exemplo, foi preparado inicialmente por extração a partir de formigas, seu nome deriva da palavra latina *formica*, que significa formiga.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais destas substâncias têm tanto um grupo funcional ácido carboxílico quanto um grupo funcional álcool?

$CH_3-CH(OH)-C(=O)-OH$

$H-C(=O)-OH$ **Ácido metanoico**

$HO-C(=O)-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$

Ácido acetilsalicílico

$CH_3-C(=O)-OH$ **Ácido etanoico**

Ácido fenil metanoico

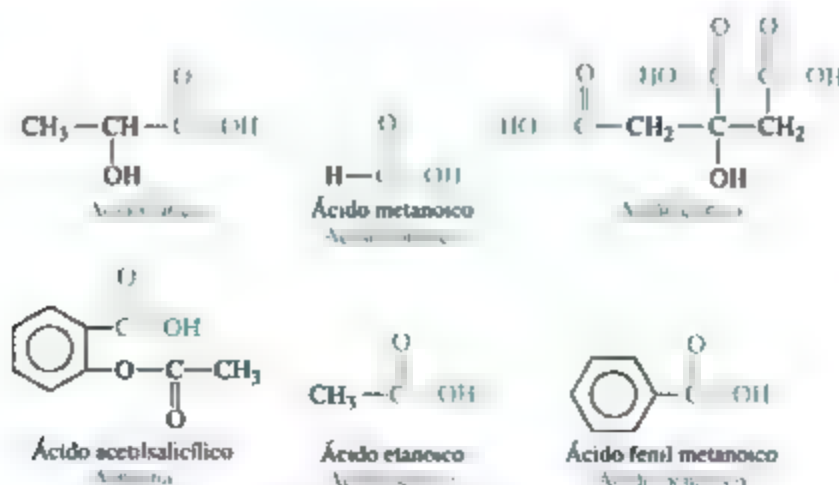
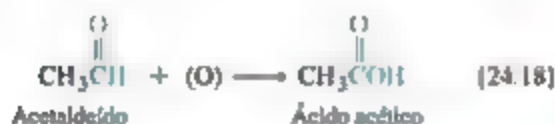
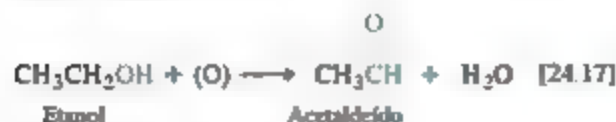



Figura 24.13 Fórmulas estruturais de alguns ácidos carboxílicos comuns. Os ácidos monocarboxílicos costumam ser chamados por seus nomes comuns, dados em azul.

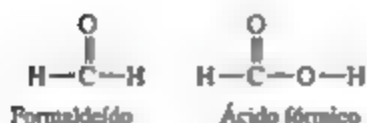
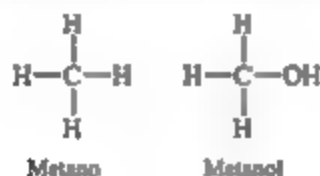
Os ácidos carboxílicos podem ser produzidos pela oxidação de álcoois. Sob condições apropriadas, o aldeído pode ser isolado como o primeiro produto de oxidação, como na sequência.

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Acetaldeído}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} + H_2O \quad [24.17]$$

$$\underset{\text{Acetaldeído}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Ácido acético}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} \quad [24.18]$$

em que (O) representa um oxidante que pode fornecer átomos de oxigênio. A oxidação do etanol ao ácido acético pelo ar é responsável pelo azedamento dos vinhos, produzindo vinagre.

Os processos de oxidação de compostos orgânicos estão relacionados com as reações de oxidação estudadas no Capítulo 20. Em vez de contar elétrons, é comum considerar o número de ligações C—O para indicar a extensão da oxidação de compostos semelhantes. Por exemplo, o metano pode ser oxidado a metanol, depois a formaldeído (metanal) e depois a ácido fórmico (ácido metanoico):

$$\underset{\text{Metano}}{H-\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-H} \qquad \underset{\text{Metanol}}{H-\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-OH}$$

$$\underset{\text{Formaldeído}}{H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} \qquad \underset{\text{Ácido fórmico}}{H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H}$$

Do metanol ao ácido fórmico, o número de ligações C—O aumenta de 0 para 3 (ligações duplas são contadas como duas). Se fôssemos calcular o estado de oxidação do carbono nesses compostos, ele variaria entre −4 no metano (se os H fossem contados como +1) e +2 no ácido fórmico, o que é consistente com o carbono que está sendo oxidado. O produto final da oxidação de qualquer composto orgânico, portanto, é CO_2, na realidade o produto das reações de combustão de compostos contendo carbono (CO_2 tem 4 ligações C—O, e tem C com estado de oxidação +4).

Reflita

Qual processo químico acontece quando o ácido fórmico é reconvertido em metano?

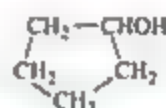
Aldeídos e cetonas podem ser preparados por oxidação controlada de álcoois. A oxidação completa resulta na formação de CO_2 e H_2O, como na queima de metanol:

$$CH_3OH(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Uma oxidação parcial controlada para formar outras substâncias orgânicas, como aldeídos e cetonas, é realizada usando-se vários agentes oxidantes, como o ar, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Reflita

Escreva a fórmula estrutural condensada para o ácido que resultaria da oxidação do álcool.

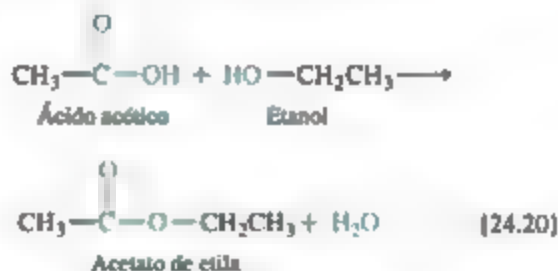
CH_2—CHOH, CH_2, CH_2, CH_2 (anel de cinco membros: CH_2—CHOH ligados a CH_2 e CH_2, unidos por CH_2)

O ácido acético também pode ser produzido pela reação de metanol com monóxido de carbono na presença de um catalisador de ródio:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{catalisador}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \quad [24.19]$$

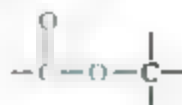
Essa reação não é uma oxidação; na verdade, envolve a inserção de uma molécula de monóxido de carbono entre os grupos CH_3 e OH. Uma reação desse tipo é chamada *carboxilação*.

Os ácidos carboxílicos podem sofrer reações de condensação com os álcoois para formar ésteres:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{Etanol}}{HO-CH_2CH_3} \longrightarrow$$

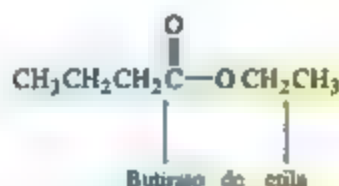
$$\underset{\text{Acetato de etila}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3} + H_2O \quad [24.20]$$

Os ésteres são compostos em que o átomo de H de um ácido carboxílico é substituído por um grupo carbônico:

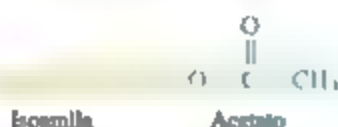
$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Reflita

Qual é a diferença entre um éter e um éster?

O nome de todo *éster* consiste no nome do grupo contribuído pelo álcool seguido pelo nome do grupo contribuído pelo ácido carboxílico, com a terminação *-ico* substituída por *-ato*. Por exemplo, o éster formado pela reação entre o álcool etílico, CH_3CH_2OH, e o ácido butírico, $CH_3(CH_2)_2COOH$, é

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O\,CH_2CH_3$$

Butirato de etila

Note que a fórmula química normalmente tem o grupo que se origina do ácido escrito em primeiro lugar, que é exatamente igual à forma como o éster é nomeado. Outro exemplo é o acetato de isoamila, o éster formado a partir do ácido acético e álcool isoamílico. Esse acetato tem cheiro de bananas ou peras.

$$O—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—CH_3$$

Isoamila Acetato

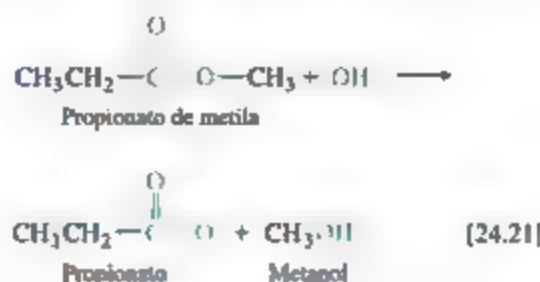
Muitos ésteres, como o acetato de isoamila, têm cheiro agradável e são quase sempre responsáveis pelos aromas agradáveis das frutas.

Quando os ésteres são tratados com ácido ou base em solução aquosa, são *hidrolisados*, isto é, a molécula é dividida em um álcool e um ácido carboxílico ou seu ânion:

$$CH_3CH_2—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O—CH_3 + OH^- \longrightarrow$$

Propionato de metila

$$CH_3CH_2—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O^- + CH_3OH \qquad [24.21]$$

Propionato Metanol

A **hidrólise** de um éster na presença de uma base é denominada **saponificação**, termo que vem da palavra latina para sabão (*sapon*). Os ésteres naturais incluem gorduras e óleos, e, no processo de fabricação de sabão, gordura animal ou óleo vegetal estável é fervido junto com uma base forte. O sabão resultante consiste em uma mistura de sais de ácidos carboxílicos de cadeia longa (chamados ácidos graxos), que se formam durante a reação de saponificação.

AMINAS E AMIDAS

As *aminas* são compostos em que um ou mais hidrogênios da amônia (NH_3) são substituídos por um grupo alquila:

$CH_3CH_2NH_2$ — Etilamina

$(CH_3)_3N$ — Trimetilamina

$C_6H_5—NH_2$ — Fenilamina (Anilina)

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.6

Nomeando ésteres e determinando produtos de hidrólise

Em uma solução aquosa básica, os ésteres reagem com o íon hidróxido para formar o sal do ácido carboxílico e o álcool do qual o éster é constituído. Nomeie cada um dos seguintes ésteres e indique os produtos de suas reações com base aquosa.

(a) $C_6H_5—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—OCH_2CH_3$ (b) $CH_3CH_2CH_2—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—O—C_6H_5$

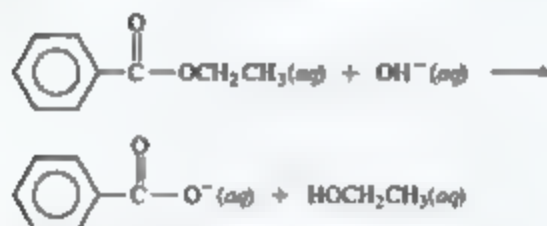
SOLUÇÃO

Analise Temos dois ésteres e devemos nomeá-los e determinar os produtos formados quando sofrem hidrólise (rompem-se em um álcool e um íon carboxilato) em solução básica.

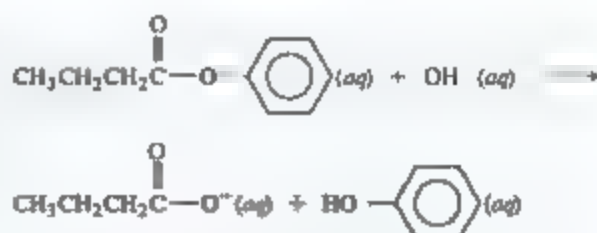
Planeje Os ésteres são formados pela reação de condensação entre um álcool e um ácido carboxílico. Para dar nome a um éster, devemos analisar sua estrutura e determinar as identidades do álcool e do ácido a partir dos quais ele é formado. Podemos identificar o álcool adicionando um OH ao grupo alquila ligado ao átomo de O do grupo carboxílico (COO). Podemos identificar o ácido pela adição de um grupo H ao átomo de O do grupo carboxílico. Vimos que a primeira parte do nome de um éster indica a parte do ácido enquanto a segunda, a parte do álcool.

O nome descreve a maneira como os ésteres sofrem a hidrólise em base, reagindo com a base para formar um álcool e um ânion carboxilato.

Resolva (a) Esse éster deriva do etanol (CH_3CH_2OH) e do ácido benzoico (C_6H_5COOH). Seu nome, por conseguinte, é benzoato de etila. A equação iônica simplificada para a reação do benzoato de etila com o íon hidróxido é:

$$C_6H_5C(=O){-}OCH_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_6H_5C(=O){-}O^-(aq) + HOCH_2CH_3(aq)$$

Os produtos são o íon benzoato e o etanol.

(b) Esse éster deriva do fenol (C_6H_5OH) e do ácido butírico ($CH_3CH_2CH_2COOH$). O resíduo a partir do fenol é chamado grupo fenila. O éster é, portanto, chamado de butirato de fenila ou butanoato de fenila. A equação iônica simplificada da reação do butirato de fenila com o íon hidróxido é:

$$CH_3CH_2CH_2C(=O){-}O{-}C_6H_5(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C(=O){-}O^-(aq) + HO{-}C_6H_5(aq)$$

Os produtos são o íon butirato e o fenol.

Para praticar: exercício 1

Para o éster genérico RC(O)OR', qual ligação vai hidrolisar sob condições básicas?
(a) A ligação R—C; (b) a ligação C=O; (c) a ligação C—O; (d) a ligação O—R'; (e) mais de uma das alternativas anteriores.

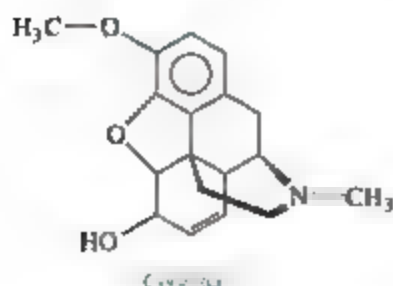
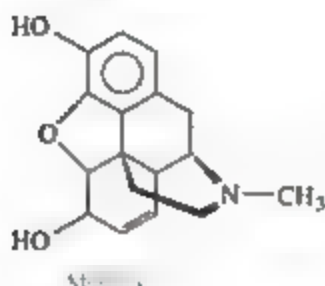
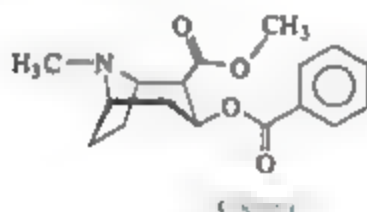
Para praticar: exercício 2

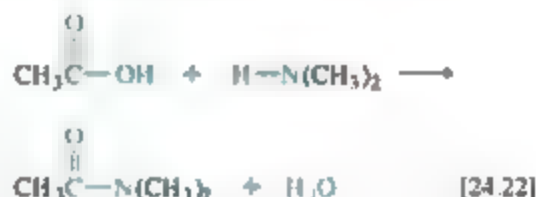
Escreva a fórmula estrutural condensada para o éster formado a partir do álcool propílico e do ácido propiônico.

As aminas são as bases orgânicas mais comuns. (Seção 16.7) Como vimos no quadro *Química aplicada* na Seção 16.8, muitos compostos farmacêuticos ativos são aminas complexas.

Cocaína

Morfina

Codeína

Uma amina com, no mínimo, um H ligado ao N pode sofrer uma reação de condensação com um ácido carboxílico para formar uma **amida**, que contém o grupo carbonila (C=O) ligado ao N (Tabela 24.6):

$$CH_3C(=O){-}OH + H{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3C(=O){-}N(CH_3)_2 + H_2O \qquad [24.22]$$

Podemos considerar o grupo funcional amida derivado de um ácido carboxílico com um grupo NRR', NH_2 ou NHR' substituindo o OH do ácido, como nestes exemplos:

$CH_3C(=O){-}NH_2$

Etanamida
Acetamida

$C_6H_5C(=O){-}NH_2$

Fenilmetanamida
Benzamida

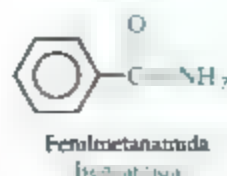
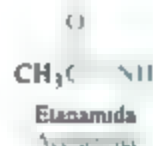
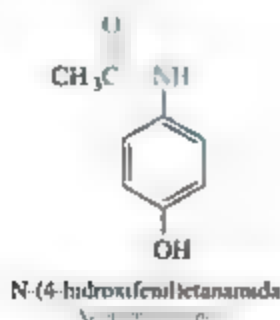
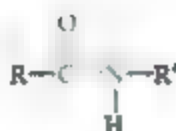
O
‖
CH_3C—NH

(anel benzênico)

OH

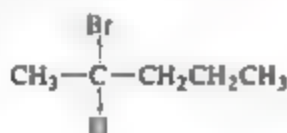
N-(4-hidroxifenil)etanamida

A ligação amida,

O
‖
R—C—N—R'
|
H

em que R e R' são grupos orgânicos, é o principal grupo funcional das proteínas, como veremos na Seção 24.7.

24.5 | QUIRALIDADE NA QUÍMICA ORGÂNICA

Uma molécula que possui uma imagem especular não superponível é chamada **quiral** (do grego *cheir*, "mão"). ∞ (Seção 23.4) *Compostos contendo átomos de carbono ligados a quatro grupos diferentes são inerentemente quirais.* Um átomo de carbono com quatro grupos diferentes ligados é chamado de *centro-quiral*. Por exemplo, vejamos a fórmula do 2-bromopentano:

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ CH_3-C-CH_2CH_2CH_3 \\ | \\ H \end{array}$$

Os quatro grupos ligados ao C2 são diferentes, tornando-o um centro-quiral. A **Figura 24.14** ilustra as duas imagens especulares não superponíveis dessa molécula. Se imaginarmos a movimentação da molécula do lado esquerdo para o lado direito e a virarmos de todas as maneiras possíveis, concluiremos que ela não pode ser superposta à molécula do lado direito. Imagens especulares não superponíveis são chamadas de *isômeros ópticos ou enantiômeros*. ∞ (Seção 23.4) Os químicos orgânicos usam os rótulos *R* e *S* para distinguir as duas formas. Não precisamos detalhar as regras para decidir sobre os rótulos.

Os dois membros de um par de enantiômeros têm propriedades físicas idênticas e propriedades químicas idênticas quando reagem com reagentes não quirais. Apenas em um ambiente quiral eles exibem comportamentos diferentes entre si. Uma das propriedades interessantes das substâncias quirais é que suas soluções podem girar o plano da luz polarizada, como explicado na Seção 23.4.

A quiralidade é comum em substâncias orgânicas. Entretanto, não costuma ser observada, porque, quando uma substância quiral é sintetizada em uma reação química normal, os dois enantiômeros são formados em quantidades precisamente iguais. A mistura resultante de isômeros é chamada *mistura racêmica* e não gira o plano da luz polarizada, uma vez que as duas formas giram a luz em proporções iguais em sentidos opostos. ∞ (Seção 23.4)

Muitos medicamentos são compostos quirais. Quando um medicamento é administrado como uma mistura racêmica, geralmente acontece de apenas um dos enantiômeros apresentar resultados benéficos. Com frequência, o outro é inerte ou aproximadamente inerte, podendo até ter efeito nocivo. Por essa razão, a droga (*R*)-albuterol (**Figura 24.15**) é um broncodilatador utilizado para aliviar os sintomas da asma. Já o enantiômero (*S*)-albuterol não só é ineficaz como broncodilatador, mas também na verdade anula os efeitos do (*R*)-albuterol. Como outro exemplo, o analgésico não esteroide ibuprofeno é uma molécula quiral usualmente vendida como mistura racêmica. Entretanto, uma preparação que consiste apenas no enantiômero mais ativo, o (*S*)-ibuprofeno (**Figura 24.16**), alivia a dor e reduz a inflamação mais rapidamente que a mistura racêmica. Por essa razão, a versão quiral da droga pode vir eventualmente a substituir a racêmica.

Reflita

Quais são os requisitos necessários aos quatro grupos ligados a um átomo de carbono para que este seja um centro-quiral?

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Se substituirmos Br por CH_3, o composto vai se tornar quiral?

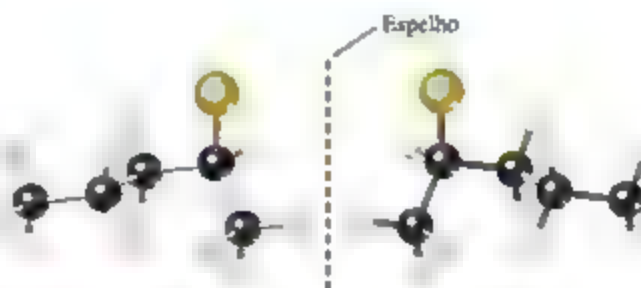



Figura 24.14 As duas formas enantioméricas do 2-bromopentano. Os isômeros de imagem especular não são superponíveis entre si.

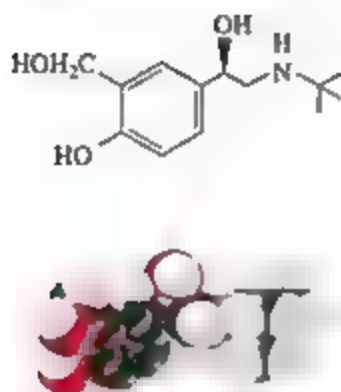



Figura 24.15 **(*R*)-albuterol.** Este composto, que atua como broncodilatador em pacientes com asma, é um dos membros de um par de enantiômeros. O outro membro, (*S*)-albuterol, tem o grupo OH apontado para baixo e não apresenta o mesmo efeito fisiológico.

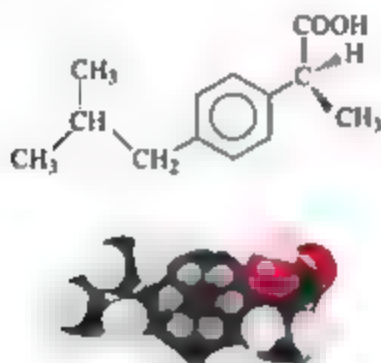



Figura 24.16 **(*S*)-ibuprofeno.** Para aliviar a dor e reduzir a inflamação, a capacidade deste enantiômero supera de longe a do isômero (*R*). No isômero (*R*), as posições do grupo H e CH_3 no carbono à extrema direita são trocadas.

24.6 | INTRODUÇÃO À BIOQUÍMICA

Os grupos funcionais abordados na Seção 24.4 geram uma vasta matriz de moléculas com reatividades químicas muito específicas. Em nenhum lugar essa especificidade é mais aparente do que na *bioquímica* — a química dos organismos vivos.

Antes de tratar de moléculas bioquímicas específicas, podemos fazer algumas observações gerais. Muitas moléculas biologicamente importantes são muito grandes, porque os organismos constroem biomoléculas a partir de substâncias menores e mais simples disponíveis na biosfera. A síntese de moléculas maiores requer energia porque a maioria das reações é endotérmica. A fonte fundamental dessa energia é o Sol. Os animais não têm praticamente nenhuma capacidade de usar a energia solar de forma direta e dependem da fotossíntese vegetal para suprir grande parte de suas necessidades energéticas. ∞∞ (Seção 23.3)

Além de demandar grandes quantidades de energia, os organismos vivos são altamente organizados. Em termos termodinâmicos, esse alto nível de organização significa que os sistemas vivos possuem entropias muito menores que as das matérias-primas a partir das quais eles são formados. Assim, a química dos sistemas vivos deve resistir continuamente à tendência no sentido de maior entropia. ∞∞ (Seção 19.3)

Temos mostrado algumas aplicações bioquímicas importantes das noções químicas fundamentais nos quadros *A Química e a vida* que aparecem neste livro. O restante deste capítulo servirá apenas como breve introdução aos outros aspectos da bioquímica. Observaremos, todavia, o surgimento de alguns padrões. A ligação de hidrogênio ∞∞ (Seção 11.2), por exemplo, é crítica à função de muitos sistemas bioquímicos, e a geometria das moléculas ∞∞ (Seção 9.1) pode reger sua importância e atividade biológica. Muitas das grandes moléculas nos sistemas vivos são polímeros ∞∞ (Seção 12.8) de moléculas muito menores. Esses **biopolímeros** podem ser classificados em três categorias abrangentes: proteínas, polissacarídeos (carboidratos) e ácidos nucleicos. Os lipídios são outra classe comum de moléculas em sistemas vivos, mas costumam ser moléculas grandes, e não biopolímeros.

24.7 | PROTEÍNAS

As **proteínas** são substâncias macromoleculares presentes em todas as células vivas. Aproximadamente 50% da massa seca do corpo humano é proteína. Algumas delas servem como principal componente estrutural dos tecidos animais; são parte fundamental da pele, das unhas, das cartilagens e dos músculos. Outras proteínas catalisam reações, transportam oxigênio, funcionam como hormônio para regular processos específicos do organismo e realizam outras tarefas. Quaisquer que sejam suas funções, todas as proteínas são quimicamente semelhantes, sendo compostas de moléculas menores chamadas *aminoácidos*.

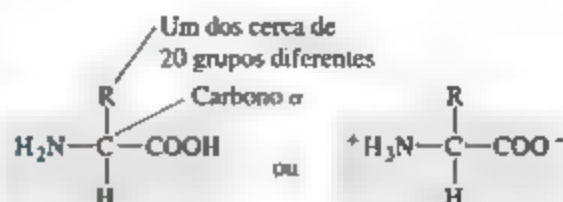
AMINOÁCIDOS

Um **aminoácido** é uma molécula que apresenta um grupo amina $-NH_2$, e um grupo de ácido carboxílico $-COOH$. As unidades fundamentais de todas as proteínas são os *aminoácidos α*, em que α (alfa) indica que o grupo amino está localizado no átomo de carbono imediatamente adjacente ao grupo carboxílico. Assim, sempre há um átomo de carbono entre o grupo amina e o ácido carboxílico.

A fórmula geral de um aminoácido α é representada de duas maneiras:

Um dos cerca de 20 grupos diferentes (R)

Carbono α

$$H_2N-\underset{H}{\overset{R}{C}}-COOH \quad \text{ou} \quad {}^{+}H_3N-\underset{H}{\overset{R}{C}}-COO^{-}$$

A forma duplamente ionizada, chamada de *zwitterion*, costuma predominar em valores de pH quase neutro. Essa forma resulta da transferência de um próton do grupo carboxílico para o grupo básico amina. (Seção 16.10)

Os aminoácidos diferem entre si quanto à natureza de seus grupos R. Foram identificados 22 deles, e a **Figura 24.17** mostra 20 daqueles identificados em seres humanos. Nosso organismo pode sintetizar onze desses 20 em quantidades suficientes para nossas necessidades. Os outros nove devem ser ingeridos e são chamados *aminoácidos essenciais* porque constituem componentes necessários à nossa dieta.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual grupo de aminoácidos tem carga positiva em pH 7?

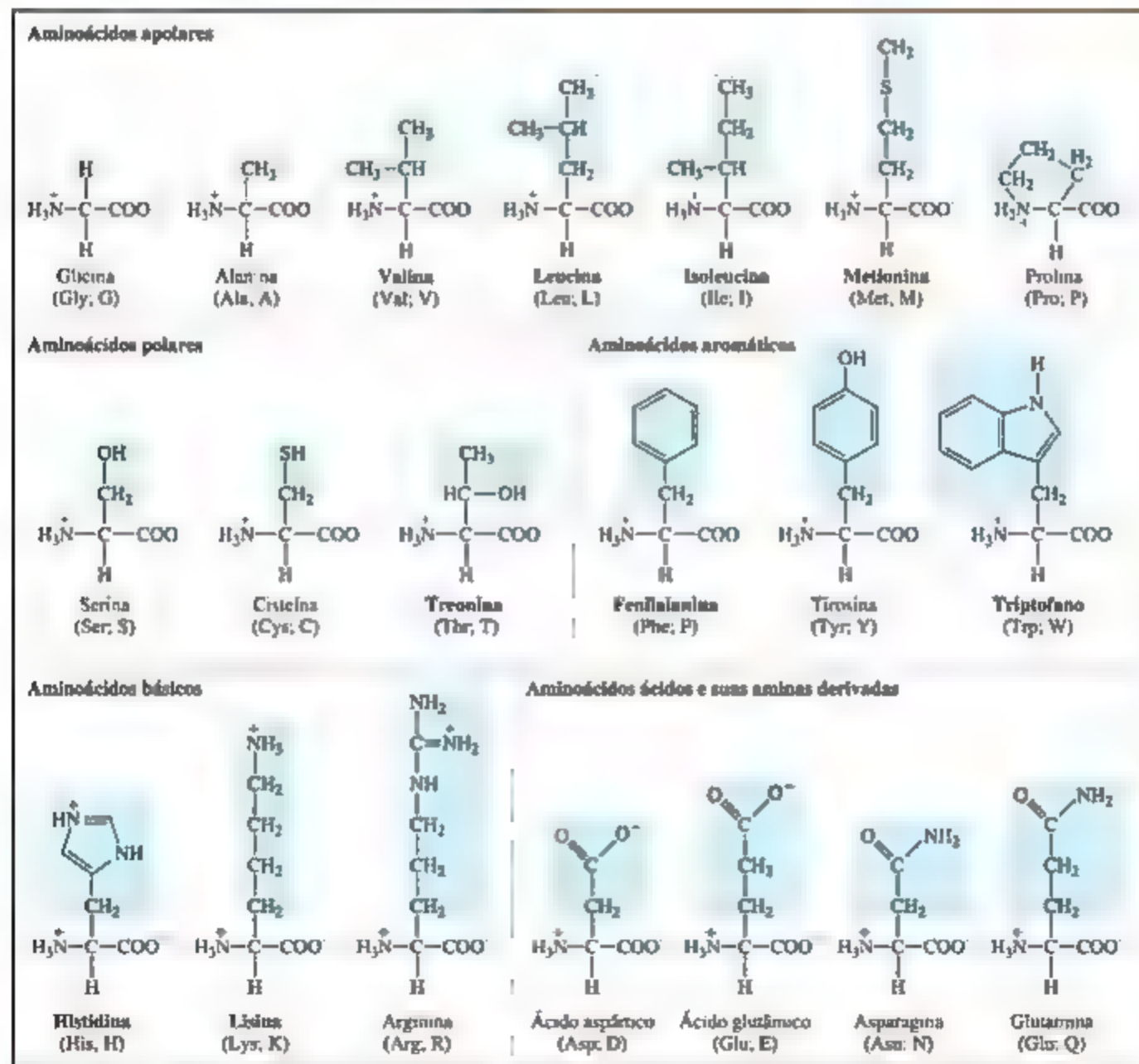



Figura 24.17 Os 20 aminoácidos encontrados no corpo humano. O sombreamento azul mostra os diferentes grupos R de cada aminoácido. Os ácidos estão apresentados sob a forma zwitteriônica, na qual existem em água a valores de pH quase neutro. Os nomes de aminoácidos mostrados em negrito são os nove essenciais.

O átomo de carbono α dos aminoácidos, que é o carbono entre os grupos amino e carboxilato, tem quatro grupos distintos ligados a ele. Os aminoácidos são, portanto, quirais (exceto a glicina, que tem dois hidrogênios ligados ao carbono central). Por razões históricas, as duas formas enantioméricas dos aminoácidos costumam ser distinguidas pelos rótulos D (do latim *dexter*, "direita") e L (do latim *laevus*, "esquerda"). Quase todos os aminoácidos quirais normalmente encontrados em organismos vivos têm a configuração L no centro quiral. As principais exceções são as proteínas que constituem as paredes celulares de bactérias, que contêm quantidades consideráveis dos isômeros D.

POLIPEPTÍDEOS E PROTEÍNAS

Os aminoácidos são unidos nas proteínas pelos grupos amida (Tabela 24.6):

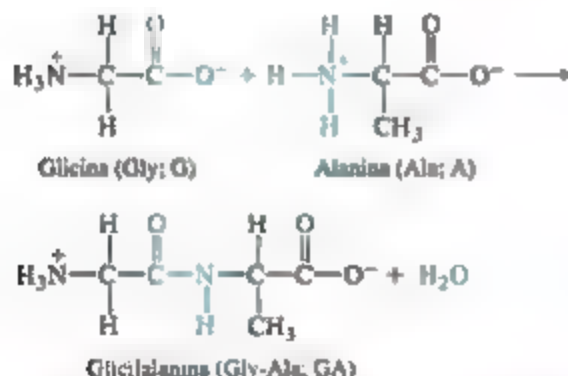
$$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-R \qquad [24.23]$$

Cada grupo amida é chamado **ligação peptídica** quando formado por aminoácidos. Uma ligação peptídica é formada por uma reação de condensação entre o grupo carboxílico de um aminoácido e o grupo amina de outro. A alanina e a glicina, por exemplo, podem reagir para formar o dipeptídeo glicilalanina:

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^- \longrightarrow$$

Glicina (Gly; G) Alanina (Ala; A)

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H_2O$$

Glicilalanina (Gly-Ala; GA)

O aminoácido que fornece o grupo carboxílico para a formação de uma ligação peptídica é nomeado primeiro, com terminação *-il*; seguido pelo aminoácido que fornece o grupo amina. Com base nas abreviações mostradas na **Figura 24.18**, a glicilalanina pode ser abreviada como Gly-Ala ou GA. Nessa notação, entende-se que o grupo amino que não reagiu está à esquerda e que o grupo carboxílico que não reagiu está à direita.

O adoçante artificial *aspartame* (Figura 24.18) é o éster metílico do dipeptídeo formado a partir dos aminoácidos ácido aspártico e fenilalanina.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quantos átomos de carbono quiral existem em uma molécula de aspartame?

$$H_2N-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$$

(Ácido aspártico: $CH_2-C(=O)-OH$ ligado ao primeiro C; Fenilalanina: $CH_2-C_6H_5$ ligado ao segundo C)

Ácido aspártico (Asp) Fenilalanina (Phe)

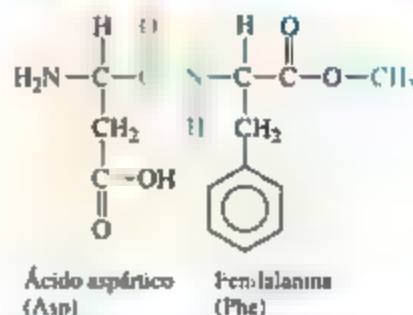
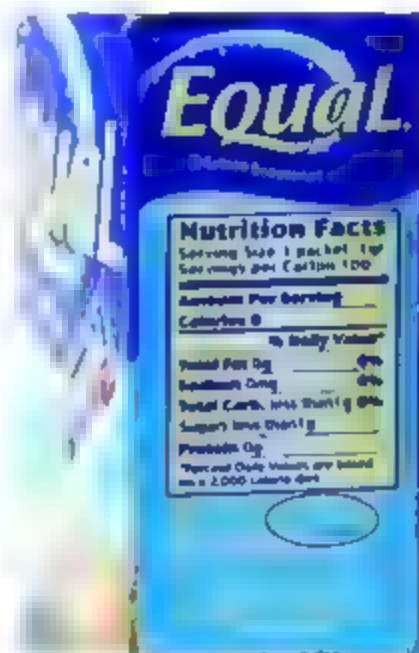



Figura 24.18 Coisas doces. O adoçante aspartame é o éster metílico de um dipeptídeo.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.7

Desenhando a fórmula estrutural de um tripeptídeo

Desenhe a fórmula estrutural para o alanil-glicil-serina.

SOLUÇÃO

Analise Temos o nome de uma substância com ligações peptídicas e devemos escrever sua fórmula estrutural.

Planeje O nome dessa substância sugere que três aminoácidos — alanina, glicina e serina — foram unidos, formando um

tripeptídeo. Observe que a terminação *-il* foi adicionada a cada aminoácido, exceto para o último, a serina. Por convenção, a sequência de aminoácidos ácidos em peptídeos e proteínas é escrita do lado do nitrogênio para o lado do carbono: o primeiro aminoácido nomeado (alanina, nesse caso) tem o grupo amino livre, e o último (a serina), o grupo carboxílico livre.

Resolva Inicialmente combinamos o grupo carboxílico da alanina com o grupo amino da glicina para formar uma ligação peptídica e, depois, o grupo carboxílico da glicina com o grupo amino da serina para formar outro grupo peptídico:

Grupo amina ⟶ Grupo carboxila

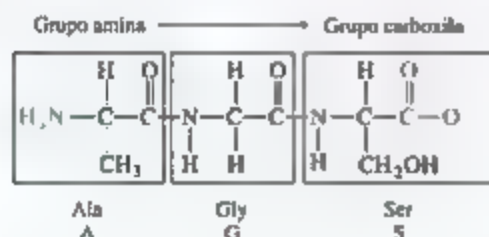
Ala A — Gly G — Ser S

Podemos abreviar esse tripeptídeo como Ala-Gly-Ser ou AGS.

Para praticar: exercício 1

Quantos átomos de nitrogênio existem no tripeptídeo Arg-Asp-Gly?
(a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7.

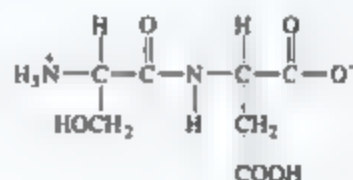
Para praticar: exercício 2

Dê nome ao dipeptídeo e forneça duas maneiras de escrever sua abreviatura.

Os **polipeptídeos** se formam quando um grande número de aminoácidos (> 30) é unido por ligações peptídicas. As proteínas são moléculas polipeptídicas lineares (isto é, não ramificadas) com massa molecular variando de aproximadamente 6 mil a mais de 50 milhões de *uma*. Uma vez que 20 aminoácidos diferentes são unidos nas proteínas e as proteínas consistem em centenas de aminoácidos, o número de arranjos possível nas proteínas é praticamente ilimitado.

ESTRUTURA DAS PROTEÍNAS

A sequência de aminoácidos ao longo de uma cadeia proteica é chamada **estrutura primária** e fornece à proteína sua identidade singular. Uma variação que seja em um aminoácido pode alterar as características bioquímicas da proteína. Por exemplo, a anemia falciforme é um distúrbio genético resultante de uma única substituição em uma cadeia proteica na hemoglobina. A cadeia afetada contém 146 aminoácidos. A substituição de um aminoácido com uma cadeia lateral de hidrocarboneto por outro que tem um grupo funcional ácido na cadeia lateral altera as propriedades de solubilidade da hemoglobina, e o fluxo sanguíneo normal é impedido. (Seção 13.6)

As proteínas nos organismos vivos não são simplesmente cadeias longas e flexíveis, com formas aleatórias. Em vez disso, as cadeias se ordenam em estruturas baseadas nas forças intermoleculares que estudamos no Capítulo 11. Esse arranjo leva à **estrutura secundária** da proteína, que se refere a como os segmentos da cadeia proteica estão orientados em um padrão regular, como se vê na **Figura 24.19**.

Um dos arranjos de estrutura secundária mais importante e comum é o de **hélice-α** (alfa). Como indica o arranjo helicoidal da Figura 24.19, a hélice é mantida em posição por ligações de hidrogênio entre os átomos de H da amida e átomos de O da carbonila. A montagem da hélice e seu diâmetro devem ser tais que (1) nenhum ângulo de ligação esteja tensionado e (2) os grupos funcionais N—H e C=O em lados adjacentes estejam em posições apropriadas para as ligações de hidrogênio. Um arranjo desse tipo é possível para alguns aminoácidos ao longo da cadeia, mas não para outros. As moléculas proteicas maiores têm um arranjo helicoidal α intercalado com seções nas quais a cadeia é uma espiral aleatória.

A outra estrutura secundária comum de proteínas é a **folha-β** (beta), que consiste em duas ou mais cadeias de peptídeos unidos por ligações de hidrogênio entre o H de uma amida em uma cadeia e o O de uma carbonila em outra cadeia (Figura 24.19).

Reflita

Se aquecermos uma proteína para quebrar ligações de hidrogênio intramoleculares, a estrutura helicoidal-α ou de folha-β será mantida?

As proteínas não são biologicamente ativas, a menos que estejam sob determinada forma em uma solução. O processo pelo qual a proteína adota sua forma biologicamente ativa é chamado **dobramento**. A forma de uma proteína em sua versão dobrada — determinada pelas curvas, dobras e seções de componentes em forma cilíndrica helicoidal-α, de folha-β ou espiral flexível — é chamada de **estrutura terciária**.

As proteínas *globulares* dobram-se assumindo um formato compacto, ligeiramente esférico. De modo geral, são solúveis em água e móveis dentro das células. Têm funções não estruturais, como combater a invasão de corpos estranhos, transportar e armazenar oxigênio (hemoglobina e

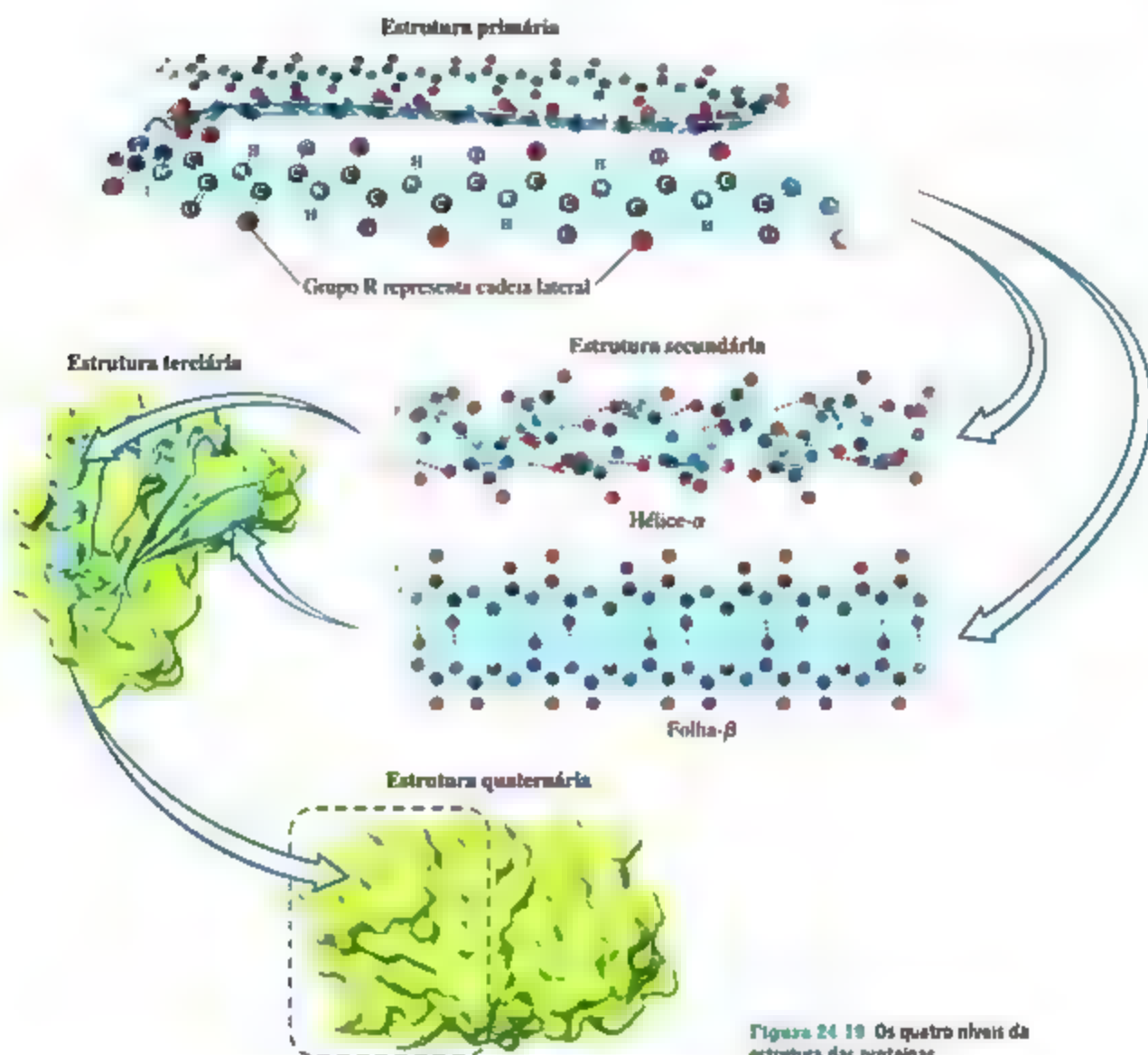



Figura 24.19 Os quatro níveis da estrutura das proteínas.

mioglobina), e atuar como catalisador. As proteínas *fibrosas* formam uma segunda classe de proteínas. Nessas substâncias, as espirais longas se alinham de maneira mais ou menos paralela para formar longas fibras insolúveis em água. As proteínas fibrosas fornecem integridade e força estrutural a muitos tipos de tecidos e são os principais componentes de músculos, tendões e cabelos. As maiores proteínas conhecidas, que excedem os 27.000 aminoácidos de comprimento, são as proteínas musculares.

A estrutura terciária de uma proteína é mantida por meio de diversas interações. Determinados dobramentos da cadeia proteica levam a um arranjo de energia mais baixa (mais estável) que outros padrões de dobramento. Por exemplo, uma proteína globular dissolvida em uma solução aquosa se dobra de modo que as porções de hidrocarbonetos apolares estejam protegidos no interior da molécula, longe das moléculas polares de água. Entretanto, a maioria das cadeias laterais ácidas e básicas mais polares projetam-se para a solução, de modo que possam interagir com as moléculas de água por meio de interações íon–dipolo, dipolo–dipolo ou ligações de hidrogênio.

Algumas proteínas são arranjos de mais de uma cadeia polipeptídica. Cada uma delas tem sua própria estrutura terciária, e duas ou mais dessas subunidades terciárias podem agregar-se em uma macromolécula funcional maior. O modo como as subunidades terciárias se organizam é chamado de **estrutura quaternária** da proteína (Figura 24.19). Por exemplo, a hemoglobina, uma proteína dos glóbulos vermelhos que transporta oxigênio, é constituída por quatro subunidades terciárias. Cada uma delas contém um componente chamado heme com um átomo de ferro que se liga ao oxigênio como representado na Figura 23.15. A estrutura quaternária é mantida pelos mesmos tipos de interação que mantêm a estrutura terciária.

Uma das hipóteses mais fascinantes em bioquímica na atualidade é que proteínas deformadas podem causar

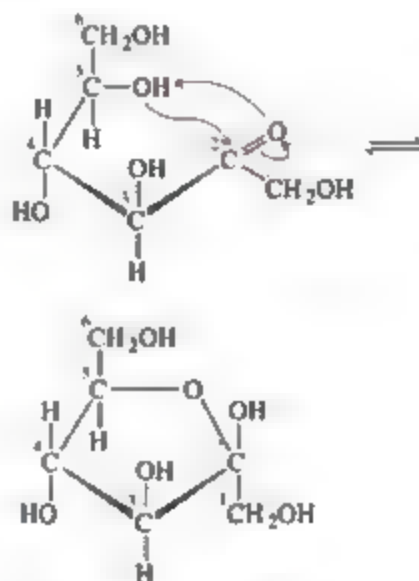
doenças infecciosas. Elas são chamadas *príons*. O melhor exemplo de príon é aquele considerado responsável pela doença da vaca louca, que pode ser transmitida aos seres humanos.

24.8 | CARBOIDRATOS

Os carboidratos são uma importante classe de substâncias naturais encontradas tanto na matéria vegetal quanto na matéria animal. O nome **carboidrato** (hidrato de carbono) vem das fórmulas empíricas das maioria das substâncias dessa classe, que podem ser escritas como $C_x(H_2O)_y$. Por exemplo, a **glicose**, o carboidrato mais abundante, tem a fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, ou $C_6(H_2O)_6$. Os carboidratos não são realmente hidratos de carbono; em vez disso, são aldeídos e cetonas polidroxílicos. A glicose, por exemplo, é um açúcar de aldeído com seis carbonos, enquanto a *frutose*, o açúcar muito presente nas frutas, é um açúcar de cetona de seis carbonos (**Figura 24.20**).

A molécula de glicose, tendo grupos funcionais tanto de álcool quanto de aldeído, além de um suporte principal razoavelmente longo e flexível, pode formar uma estrutura cíclica de seis membros, como indicado na **Figura 24.21**. Na realidade, em uma solução aquosa, apenas uma pequena percentagem das moléculas de glicose está na forma de cadeia aberta. Apesar de o anel ser sempre desenhado como se fosse plano, as moléculas não são planas por causa dos ângulos de ligação tetraédricos ao redor dos átomos de C e O do anel.

A Figura 24.21 mostra que a estrutura cíclica da glicose pode ter duas orientações relativas. Na forma α, o grupo OH em C1 e o grupo CH_2OH em C5 apontam em sentidos opostos. Na forma β, eles apontam no mesmo sentido. Apesar da diferença entre as formas α e β parecer pequena, ela acarreta enormes consequências biológicas, inclusive a vasta diferença nas propriedades entre o amido e a celulose.

A frutose pode se ciclizar para formar anéis de cinco ou seis membros. O anel de cinco membros se forma quando o grupo OH em C5 reage com o grupo carbonila em C2:

O anel de seis membros resulta da reação entre o grupo OH em C6 com o grupo carbonila em C2.

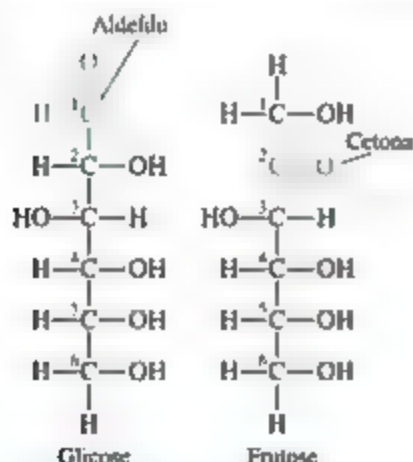



Figura 24.20 Estrutura linear dos carboidratos glicose e frutose.

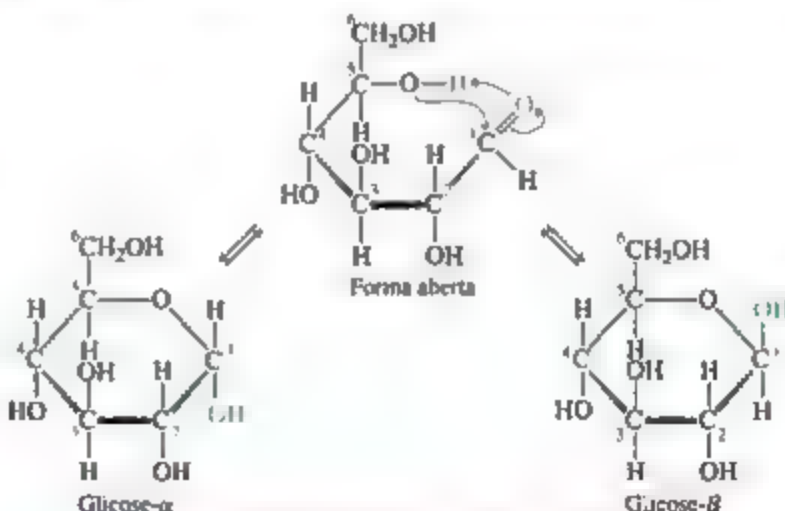



Figura 24.21 A estrutura cíclica da glicose tem uma forma α e uma β.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 24.8

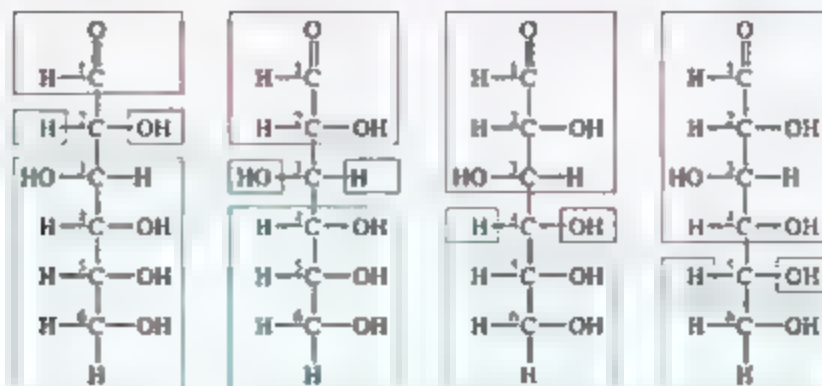
Identificando grupos funcionais e centros quirais em carboidratos

Quantos átomos de carbono quiral existem na forma de cadeia aberta da glicose (Figura 24.20)?

SOLUÇÃO

Analise Dada a estrutura da glicose, pede-se para determinar o número de carbonos quirais na molécula.

Planeje Um carbono quiral tem quatro grupos diferentes de átomos ligados a ele (Seção 24.5). Precisamos identificar esses átomos de carbono na glicose.

Resolva Os átomos de carbono numerados 2, 3, 4 e 5 têm, cada um, quatro grupos diferentes ligados a eles, como indicado aqui:

Portanto, existem quatro átomos de carbono quiral na molécula de glicose.

Para praticar: exercício 1

Quantos átomos de carbono quiral existem na forma de cadeia aberta da frutose (Figura 24.20)?

(a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4.

Para praticar: exercício 2

Dê nome aos grupos funcionais presentes na forma beta da glicose.

DISSACARÍDEOS

Tanto a glicose quanto a frutose são exemplos de **monossacarídeos**, açúcares simples que não podem ser quebrados em moléculas menores por hidrólise com ácidos aquosos. Duas unidades de monossacarídeos podem ser unidas por uma reação de condensação para formar um **dissacarídeo**. As estruturas de dois dissacarídeos comuns, a *sacarose* (açúcar refinado) e a *lactose* (açúcar do leite), são mostradas na **Figura 24.22**.

A palavra *açúcar* nos faz pensar em doce. Todos os açúcares são doces, mas diferem no grau de doçura que percebemos quando os provamos. A sacarose é cerca de seis vezes mais doce que a lactose e ligeiramente mais doce que a glicose, mas tem apenas metade da doçura da frutose. Os dissacarídeos podem reagir com a água (ser hidrolisados) na presença de um catalisador ácido para formar os monossacarídeos. Quando a sacarose é hidrolisada, a mistura de glicose e frutose que se forma, chamada *açúcar invertido*,* é mais doce que o sabor da sacarose original. A calda adocicada presente em frutas enlatadas e guloseimas é, em grande parte, formada pela hidrólise da sacarose adicionada.

Unidade de glicose — Sacarose — Unidade de frutose

Unidade de galactose — Lactose — Unidade de glicose

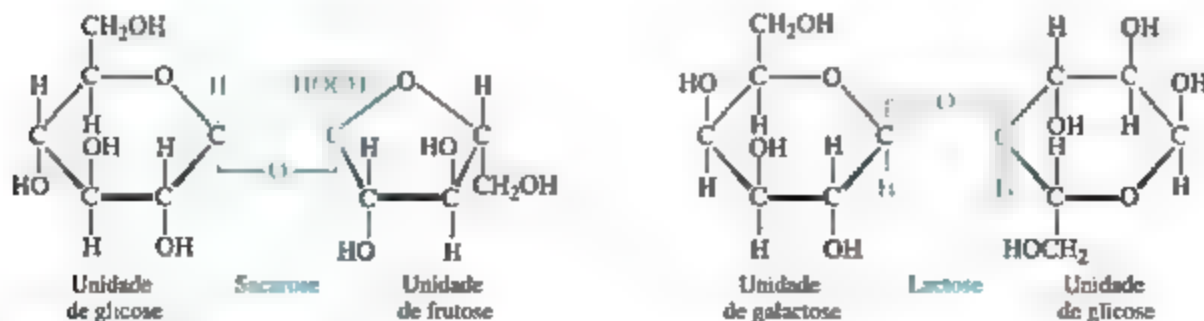



Figura 24.22 Dois dissacarídeos.

* O termo *açúcar invertido* vem do fato de que a rotação do plano de luz polarizada pela mistura glicose–frutose é no sentido contrário, ou invertido, daquele da solução de sacarose.

POLISSACARÍDEOS

Os **polissacarídeos** são constituídos de muitas unidades de monossacarídeos unidos. Os mais importantes são o amido, o glicogênio e a celulose, formados a partir de unidades de glicose repetidas.

O **amido** não é uma substância pura. O termo refere-se a um grupo de polissacarídeos encontrados nos vegetais. Os amidos funcionam como o principal método de armazenar alimento em sementes e tubérculos vegetais. Milho, batata, trigo e arroz contêm quantidades substanciais de amido. Esses produtos vegetais funcionam como principais fontes de energia alimentar necessária aos humanos. As enzimas no sistema digestivo catalisam a hidrólise do amido em glicose.

Algumas moléculas de amido são cadeias não ramificadas, enquanto outras são ramificadas. A **Figura 24.23** ilustra uma estrutura de amido não ramificada. Observa-se, particularmente, que as unidades de glicose estão na forma α, com os átomos de oxigênio em ponte apontando em uma direção e os grupos CH_2OH apontando na direção oposta.

O **glicogênio** é uma substância semelhante ao amido, sintetizada nas células animais. Essas moléculas variam na massa molecular de cerca de 5 mil *até* mais de 5 milhões de *uma*. O glicogênio age como uma espécie de banco de energia no corpo e fica concentrado nos músculos e no fígado. Nos músculos, ele funciona como fonte imediata de energia; no fígado, serve como local de armazenamento de glicose e ajuda a manter um nível de glicose constante no sangue.

A **celulose** [Figura 24.23(b)] forma a principal unidade estrutural dos vegetais. A madeira contém aproximadamente 50% desse polissacarídeo, e as fibras de algodão são quase inteiramente constituídas dele. A celulose consiste em uma cadeia não ramificada de unidades de glicose, com massas moleculares médias maiores que 500 mil *uma*. À primeira vista, essa estrutura parece muito similar à do amido. Entretanto, na celulose, as unidades de glicose estão na forma β com cada átomo de oxigênio em ponte apontado na mesma direção que os grupos CH_2OH no anel à sua esquerda.

Visto que as unidades individuais de glicose têm diferentes relações entre si nas duas estruturas, as enzimas que hidrolisam rapidamente os amidos não hidrolisam a celulose. Assim, pode-se ingerir meio quilo de celulose sem obter nenhum valor calórico dela, mesmo que o calor de combustão por unidade de massa seja basicamente o mesmo tanto para a celulose quanto para o amido. Por outro lado, meio quilo de amido representaria uma ingestão calórica substancial. A diferença está no fato de que o amido é hidrolisado em glicose, que acaba sendo oxidada com a liberação de energia. Entretanto, a celulose não é rapidamente hidrolisada por enzimas presentes no organismo e, por isso, passa pelo sistema digestivo relativamente inalterada. Muitas bactérias contêm enzimas, chamadas celulases, que hidrolisam a celulose. Essas bactérias estão presentes nos sistemas digestivos de animais de pasto, como o gado, que usam a celulose [illegible]

Reflita

Que tipo de ligação, α ou β, pode-se esperar que faça a junção das moléculas de açúcar do glicogênio?

(a) (b)

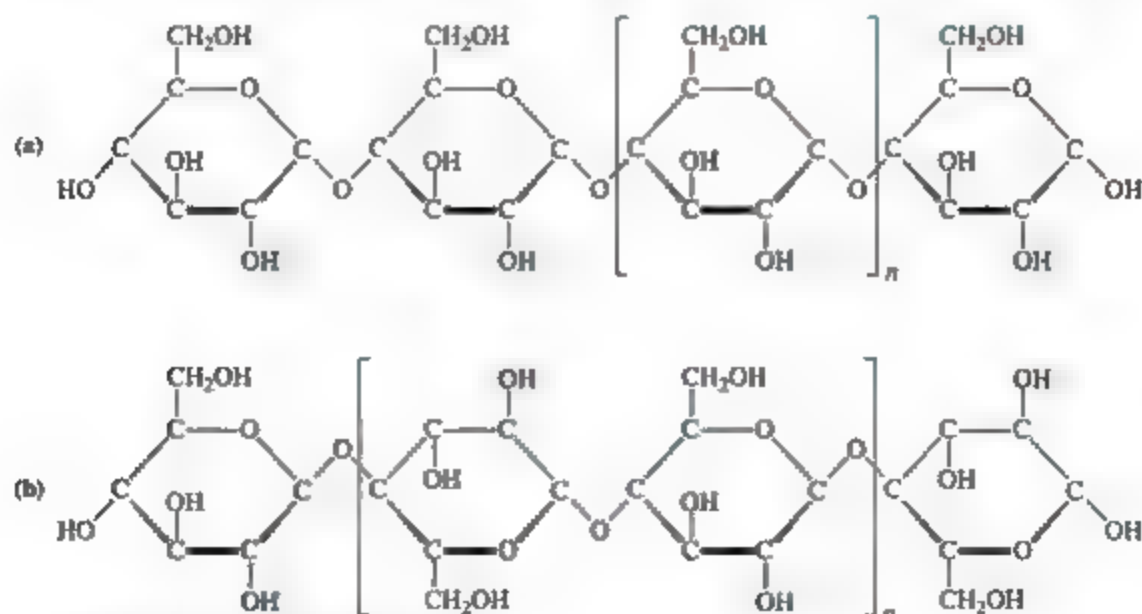



Figura 24.23 Estruturas de (a) amido e (b) celulose.

24.9 | LIPÍDIOS

Os **lipídios** são uma classe diversificada de moléculas biológicas apolares utilizadas por organismos para armazenamento duradouro de energia (gorduras, óleos) e como elementos de estruturas biológicas (fosfolipídios, membranas celulares, ceras).

GORDURAS

As gorduras são lipídios derivados do glicerol e ácidos graxos. O glicerol é um álcool com três grupos OH. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos (RCOOH) em que R é uma cadeia de hidrocarboneto, geralmente com comprimento entre 16 e 19 átomos de carbono. Glicerol e ácidos graxos sofrem reações de condensação para formar ligações de éster, como indica a **Figura 24.24**. Três moléculas de ácido graxo se juntam ao glicerol. Embora os três ácidos graxos de uma gordura possam ser os mesmos, como na Figura 24.24, também é possível que uma gordura tenha três ácidos graxos diferentes.

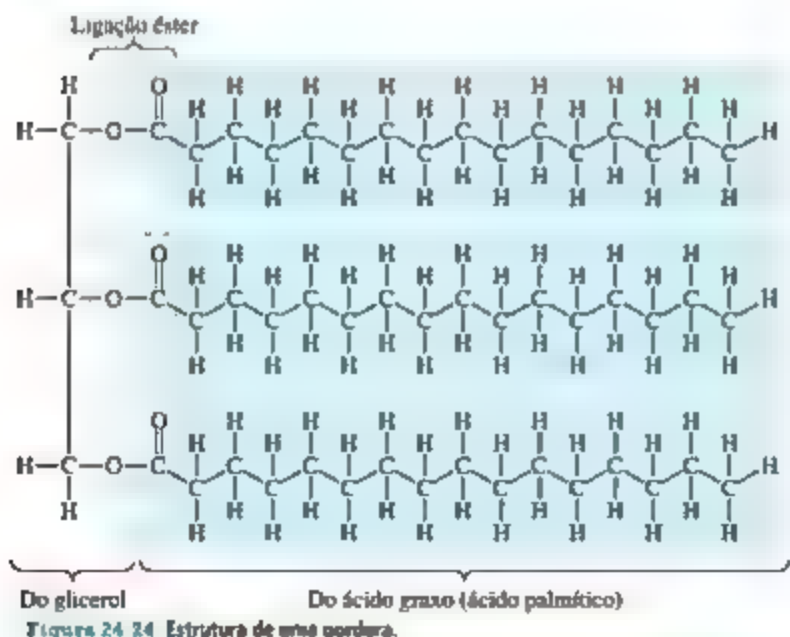
Lipídios com ácidos graxos saturados são chamados de gorduras saturadas e comumente se solidificam à temperatura ambiente (como a manteiga e a gordura vegetal). As gorduras insaturadas contêm uma ou mais ligações duplas carbono—carbono em suas cadeias. A nomenclatura cis e trans que atribuímos aos alcenos também se aplica aqui: as gorduras trans têm átomos de H nos lados opostos da ligação dupla C=C, e as gorduras cis têm átomos de H nos mesmos lados da ligação dupla C=C. As gorduras insaturadas (como azeite de oliva e óleo de amendoim) costumam ser líquidas à temperatura ambiente e encontradas com maior frequência em plantas. Por exemplo, o principal componente do azeite é o ácido oleico, *cis*-$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ (cerca de 60 a 80%). O ácido oleico é um exemplo de ácido graxo *monoinsaturado*, o que significa que tem apenas uma ligação dupla carbono—carbono na cadeia. Por outro lado, os ácidos graxos *poli-insaturados* têm mais de uma ligação dupla carbono—carbono na cadeia.

Os seres humanos não necessitam de gorduras trans em sua nutrição, razão pela qual alguns governos estão se mobilizando para bani-las dos alimentos. Como, então, as gorduras trans surgem em nossa alimentação? O processo que converte gorduras insaturadas (como óleos) em saturadas (como gordura vegetal) é a hidrogenação. ∞ (Seção 24.3) Os subprodutos do processo de hidrogenação incluem as gorduras trans.

Alguns dos ácidos graxos essenciais à saúde humana devem estar presentes em nossa dieta porque nosso metabolismo não é capaz de sintetizá-los. Esses ácidos são aqueles que têm ligações duplas carbono—carbono a três ou seis átomos de carbonos de distância do grupo $-CH_3$ terminal. São denominados ácidos graxos ômega-6 e ômega-3, em que *ômega* se refere ao último carbono na cadeia (o carbono do grupo carboxílico é considerado o primeiro, ou alfa).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Quais características estruturais de uma molécula de gordura fazem com que ela seja insolúvel em água?

Figura 24.24 Estrutura de uma gordura.

FOSFOLIPÍDIOS

Os **fosfolipídios** têm estrutura química semelhante à das gorduras, mas apenas dois ácidos graxos ligados a um glicerol. O terceiro grupo álcool do glicerol está associado a um grupo fosfato (**Figura 24.25**). O grupo fosfato também pode ser ligado a um pequeno grupo carregado ou polar, como a colina, como mostrado na figura. A diversidade dos fosfolipídios tem como base as diferenças em seus ácidos graxos e nos grupos ligados ao grupo fosfato.

Na água, os fosfolipídios agrupam-se com suas cabeças polares carregadas voltadas para a água e suas caudas apolares voltadas para o interior. Assim, os fosfolipídios formam uma bicamada que é o componente-chave das membranas celulares (**Figura 24.26**).

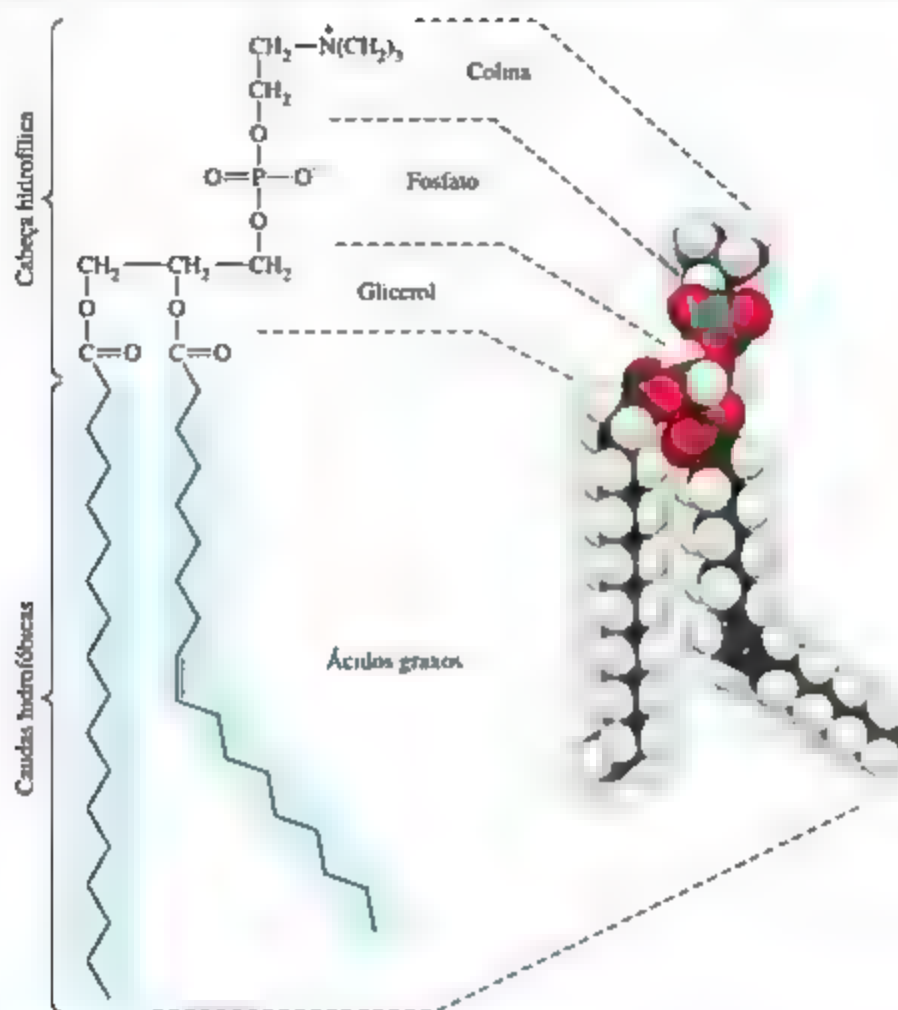



Figura 24.25 Estrutura de um fosfolipídio.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Por que os fosfolipídios formam bicamadas e não monocamadas na água?

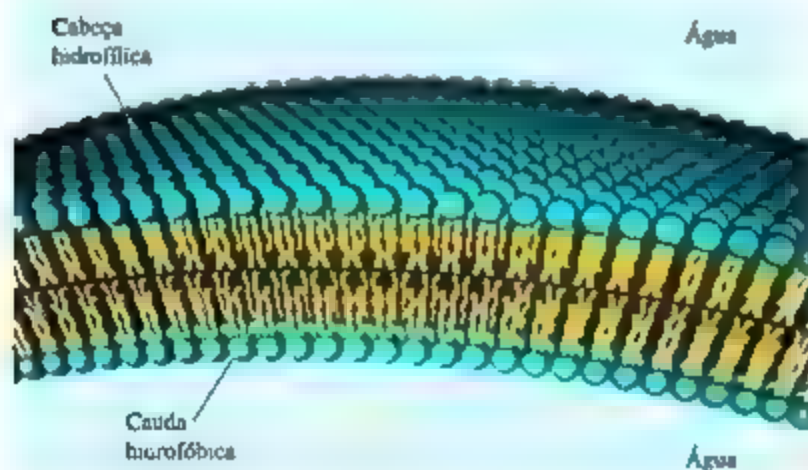



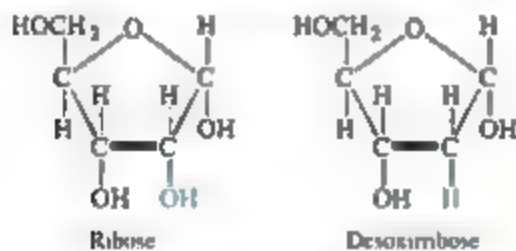
Figura 24.26 Membrana celular. As células vivas são envoltas por membranas normalmente compostas de bicamadas de fosfolipídios. Essa estrutura é estabilizada pelas interações favoráveis entre as caudas hidrofóbicas dos fosfolipídios, que apontam em direções opostas à água dentro e fora da célula, enquanto os grupos de cabeças carregadas estão voltados para os dois ambientes aquosos.

24.10 | ÁCIDOS NUCLEICOS

Os **ácidos nucleicos** são uma classe de biopolímeros que constituem os transportadores químicos das informações genéticas do organismo. Os **ácidos desoxirribonucleicos (DNAs)** são moléculas enormes cujas massas moleculares podem variar de 6 a 16 milhões de *uma*. Os **ácidos ribonucleicos (RNAs)** são moléculas menores, com massas moleculares na faixa de 20 a 40 mil *uma*. Enquanto o DNA é encontrado basicamente nos núcleos das células, o RNA é encontrado na maioria das vezes fora do núcleo no *citoplasma*, o material não nuclear envolto pela membrana celular. O DNA armazena a informação genética da célula e controla a produção de proteínas, enquanto o RNA carrega a informação armazenada pelo DNA para fora do núcleo celular até o interior do citoplasma, onde a informação pode ser usada na síntese de proteína.

Os monômeros dos ácidos nucleicos, chamados **nucleotídeos**, são formados a partir de um açúcar de cinco carbonos, uma base orgânica contendo nitrogênio e um grupo fosfato. Veja o exemplo da **Figura 24.27**.

O componente de açúcar de cinco carbonos do RNA é a *ribose* enquanto o do DNA é a *desoxirribose*:

Ribose   Desoxirribose

A desoxirribose difere da ribose apenas por ter um átomo de oxigênio a menos no carbono 2.

Há cinco bases nitrogenadas nos ácidos nucleicos:

Adenina (A) DNA RNA   Guanina (G) DNA RNA

Citosina (C) DNA RNA   Timina (T) DNA   Uracila (U) RNA

Unidade de base nitrogenada

Unidade de fosfato

Unidade de açúcar desoxirribose

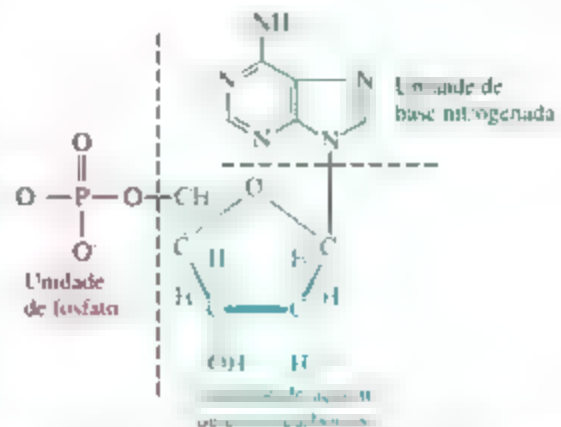
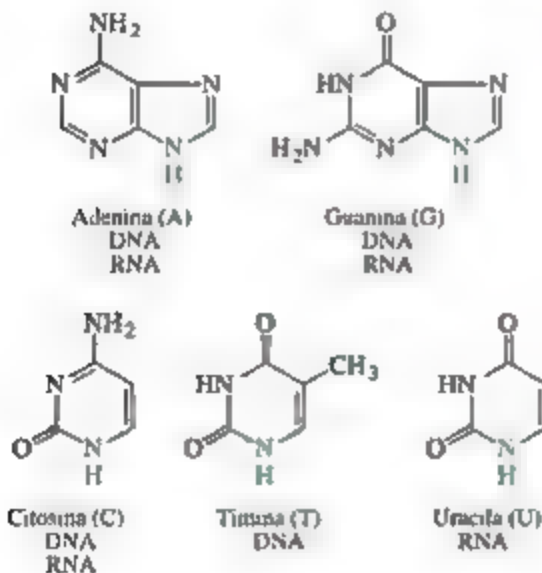



Figura 24.27 Nucleotídeo. Estrutura de um ácido desoxiadenílico, o nucleotídeo formado a partir do ácido fosfórico, do açúcar desoxirribose e da base orgânica de adenina.

As três primeiras bases mostradas são encontradas tanto no DNA quanto no RNA. A timina ocorre somente no DNA, enquanto a uracila, apenas no RNA. Em qualquer um dos ácidos nucleicos, cada base está unida a um açúcar de cinco carbonos por meio de uma ligação ao átomo de nitrogênio em destaque.

Os ácidos nucleicos RNA e DNA são *polinucleotídeos* formados por reações de condensação entre um grupo OH da unidade de ácido fosfórico no nucleotídeo e um grupo OH do açúcar de outro nucleotídeo. Desse modo, a fita de polinucleotídeo tem uma estrutura básica composta por grupos alternados de açúcar e fosfato, em que as bases se estendem para fora da cadeia como grupos laterais (**Figura 24.28**).

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

O DNA tem carga positiva, negativa ou neutra em uma solução aquosa com pH 7?

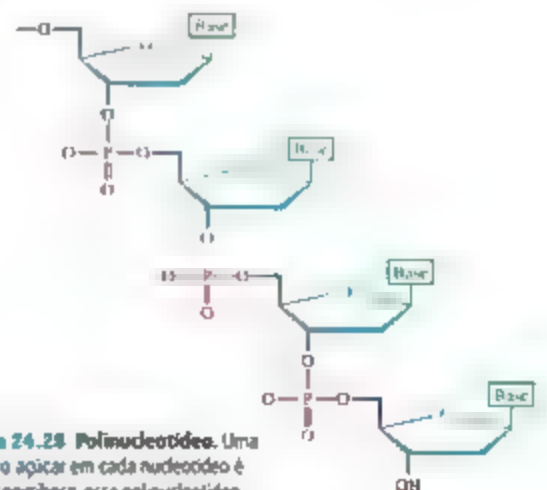



Figura 24.28 Polinucleotídeo. Uma vez que o açúcar em cada nucleotídeo é uma desoxirribose, esse polinucleotídeo é um DNA.

As fitas de DNA se enrolam em uma **dupla-hélice** (**Figura 24.29**) e são mantidas unidas pelas atrações entre as bases (representadas pelas letras T, A, C e G). Essas atrações envolvem forças de dispersão, forças dipolo–dipolo e ligação de hidrogênio. ∞∞ (Seção 11.2) Como mostrado na **Figura 24.30**, as estruturas da timina e da adenina as tornam pares perfeitos para a ligação de hidrogênio. De modo análogo, a citosina e a guanina formam pares ideais para ligações de hidrogênio. Dizemos que a timina e a adenina são *complementares* entre si assim como a citosina em relação à guanina. Na estrutura de dupla-hélice, consequentemente, cada timina em uma fita está oposta a uma adenina em outra fita, e cada citosina está oposta a uma guanina. A estrutura de dupla-hélice com bases complementares nas duas fitas é o segredo para o entendimento de como o DNA funciona.

As duas fitas de DNA desenrolam-se durante a divisão celular, e novas fitas complementares são construídas sobre as fitas separadas (**Figura 24.31**). Esse processo resulta em duas estruturas idênticas de dupla-hélice, cada uma contendo uma fita da estrutura original e uma fita nova. Tal processo de replicação permite que a informação genética seja transmitida quando as células se dividem.

A estrutura do DNA é, também, a chave para o entendimento da síntese de proteínas, da forma pela qual as viroses infectam as células e de muitos outros problemas de importância central para a biologia moderna. Entretanto, esses temas estão além do objetivo deste livro. Quem optar por disciplinas relacionadas às ciências da vida, entretanto, terá um grande número de informações sobre essas questões.

RESOLVA COM AJUDA DA FIGURA

Qual par de bases complementares podemos esperar que tenha uma ligação mais forte, AT ou GC?

CH_3 Açúcar Açúcar

Timina Adenina

T=A

Açúcar Açúcar

Citosina Guanina

C≡G

Figura 24.30 Ligação de hidrogênio entre bases complementares no DNA.

Figura 24.29 Dupla-hélice do DNA mostrando a estrutura base de açúcar–fosfato como um par de fitas e linhas pontilhadas, para indicar a ligação de hidrogênio entre bases complementares.

Figura 24.31 **Replicação do DNA.** A dupla-hélice original do DNA se desenrola parcialmente, e novos nucleotídeos alinham-se em cada fita, de modo complementar. As ligações de hidrogênio ajudam a alinhar os novos nucleotídeos com a cadeia original de DNA. A união dos novos nucleotídeos por reações de condensação resulta em duas duplas-hélices idênticas de moléculas de DNA.

EXERCÍCIO RESOLVIDO INTEGRADOR

Unindo conceitos

O ácido pirúvico tem a seguinte estrutura:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

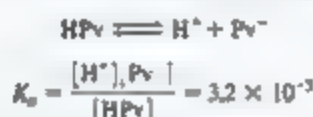
Ele se forma no corpo a partir do metabolismo de carboidrato. No músculo, é reduzido ao ácido lático durante o esforço físico. A constante de acidez para o ácido pirúvico é $3{,}2 \times 10^{-3}$. **(a)** Por que o ácido pirúvico tem constante de acidez maior que a do ácido acético? **(b)** Podemos esperar que o ácido pirúvico exista principalmente como ácido neutro ou como íons dissociados no tecido muscular, supondo pH de 7,4 e concentração inicial de ácido de 2×10^{-4} *M*? **(c)** O que se pode prever quanto às propriedades de solubilidade do ácido pirúvico? Justifique sua resposta. **(d)** Qual é a hibridização de cada átomo de carbono no ácido pirúvico? **(e)** Supondo os átomos de H como agentes redutores, escreva uma equação química balanceada para a redução do ácido pirúvico ao ácido lático (Figura 24.13). (Embora os átomos de H não existam como tais em sistemas bioquímicos, os agentes redutores bioquímicos fornecem hidrogênio para tais reduções.)

SOLUÇÃO

(a) A constante de acidez para o ácido pirúvico deve ser um pouco maior que a constante para o ácido acético porque a função carbonila no átomo de carbono α exerce efeito retirador de elétrons no grupo carboxílico. No sistema da ligação C—O—H, os elétrons são deslocados do H, facilitando a sua perda como um próton. ∞∞ (Seção 16.10)

(b) Para determinar a extensão da ionização, primeiro montamos o equilíbrio de ionização e a expressão da constante de equilíbrio. Usando HPv como símbolo para o ácido, temos:

$$HPv \rightleftharpoons H^+ + Pv^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][Pv^-]}{[HPv]} = 3{,}2 \times 10^{-3}$$

Considere $[Pv^-] = x$. Então, a concentração de ácido não dissolvido é $2 \times 10^{-4} - x$. A concentração de $[H^+]$ é fixada em $4{,}0 \times 10^{-8}$ (o antilog do valor do pH). Substituindo, temos:

$$3{,}2 \times 10^{-3} = \frac{(4{,}0 \times 10^{-8})(x)}{(2 \times 10^{-4} - x)}$$

Calculando *x*, obtemos

$$x = [Pv^-] = 2 \times 10^{-4}\ M$$

Essa é a concentração inicial de ácido, o que significa que praticamente todo o ácido foi dissociado. Poderíamos esperar esse resultado porque o ácido está bastante diluído e a constante de acidez é razoavelmente alta.

(c) O ácido pirúvico deve ser bastante solúvel em água, pois tem grupos funcionais polares e um pequeno componente de hidrocarboneto. Poderíamos prever que seja solúvel em solventes orgânicos polares, em especial naqueles oxigenados. Na realidade, o ácido pirúvico dissolve-se em água, etanol e éter etílico.

(d) O carbono no grupo metila tem hibridização sp^3. O carbono do grupo carbonila tem hibridização sp^2 por causa da ligação dupla com o oxigênio. De maneira semelhante, o carbono do grupo carboxílico tem hibridização sp^2.

(e) A equação química balanceada para essa reação é:

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}COOH + 2\,(H) \longrightarrow CH_3\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}COOH$$

Basicamente, o grupo funcional cetônico foi reduzido a um álcool.

E AGORA?

Se você está lendo este quadro é porque chegou ao final do livro. Parabéns pela tenacidade e dedicação que mostrou para ir tão longe!

Como epílogo, oferecemos a estratégia de estudo final na forma de uma pergunta: o que você pretende fazer com o conhecimento de química adquirido até aqui em seus estudos? Muitos de vocês vão cursar outras disciplinas de química como parte das exigências do currículo. Para outros, esta será a última disciplina formal em química. Independentemente da carreira a ser seguida — se em química, um dos campos da biomédica, engenharia ou qualquer outra — esperamos que este livro tenha aguçado sua compreensão da química no mundo ao seu redor. Se prestar atenção, poderá encontrar a Química em seu cotidiano, nos rótulos de produtos alimentícios e nas bulas de medicamentos ou até em bombas de gasolina, equipamentos esportivos e noticiários.

Tentamos também passar-lhes uma noção da natureza dinâmica, em constante transformação, da Química. Pesquisadores químicos sintetizam novos compostos, desenvolvem novas reações, desvendam propriedades químicas até então desconhecidas, encontram novas aplicações para compostos conhecidos e

aperfeiçoam as teorias. Solucionar os desafios globais da energia sustentável e da água potável envolve o trabalho de muitos desses profissionais, e nós incentivamos todos vocês a participarem do mundo fascinante da pesquisa química seguindo um curso universitário na área. Tendo em conta todas as respostas que os químicos parecem ter, você poderá se surpreender com o grande número de perguntas que eles ainda tentam responder.

Por fim, esperamos que você tenha gostado de usar este livro. Sem dúvida, nós gostamos de colocar muitas de nossas ideias sobre Química no papel. Acreditamos realmente que ela seja a ciência central, que beneficia todos que aprendem sobre ela e a partir dela.

RESUMO DO CAPÍTULO E TERMOS-CHAVE

CARACTERÍSTICAS GERAIS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS (INTRODUÇÃO E SEÇÃO 24.1) Este capítulo apresenta a **química orgânica**, que é o estudo dos compostos de carbono (normalmente os compostos que contêm ligações carbono–carbono), e a **bioquímica**, que é o estudo da química dos organismos vivos. Abordamos muitos aspectos de química orgânica nos capítulos anteriores. O carbono forma quatro ligações em seus compostos estáveis. As ligações simples C—C e as ligações C—H tendem a ter baixa reatividade. As ligações que têm alta densidade eletrônica (como as múltiplas ou com um átomo de alta eletronegatividade) tendem a ser os pontos de reatividade em um composto orgânico. Esses sítios de reatividade são chamados **grupos funcionais**.

INTRODUÇÃO AOS HIDROCARBONETOS (SEÇÃO 24.2) Os tipos mais simples de compostos orgânicos são os hidrocarbonetos, constituídos apenas de carbono e hidrogênio. Existem quatro tipos principais de hidrocarbonetos: alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos. Os **alcanos** são constituídos somente de ligações simples C—C e C—H. Os **alcenos** contêm uma ou mais ligações duplas carbono–carbono. Os **alcinos** contêm uma ou mais ligações triplas carbono–carbono. Os **hidrocarbonetos aromáticos** contêm arranjos cíclicos de átomos de carbono ligados tanto por ligações σ quanto por ligações π deslocalizadas. Os alcanos são hidrocarbonetos saturados; os outros são insaturados.

Os alcanos podem formar arranjos de cadeia linear, cadeia ramificada e cíclicos. Os isômeros são substâncias que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem nos arranjos dos átomos. Os **isômeros estruturais** diferem nos arranjos da ligação dos átomos. Aos diferentes isômeros são dados diferentes nomes sistemáticos. A nomenclatura de hidrocarbonetos é baseada na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono na estrutura. As localizações dos **grupos alquilas**, que se ramificam da cadeia, são especificadas por numeração ao longo da cadeia carbônica.

Os alcanos com estruturas cíclicas são chamados **cicloalcanos**. Os alcanos são relativamente não reativos. Entretanto, sofrem combustão ao ar e sua principal aplicação é como fonte de energia e de calor que são produzidos pela combustão.

ALCENOS, ALCINOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS (SEÇÃO 24.3) Os nomes dos alcenos e alcinos têm base na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono que contém a ligação múltipla, e a localização da ligação múltipla é especificada por um prefixo numérico. Os alcenos exibem não só isomerismo estrutural, mas também isomerismo geométrico (*cis-trans*). Nos **isômeros geométricos**, as ligações são as mesmas, mas as moléculas têm diferentes geometrias. O isomerismo geométrico é possível em alcenos porque a rotação ao redor da ligação dupla C=C é restrita.

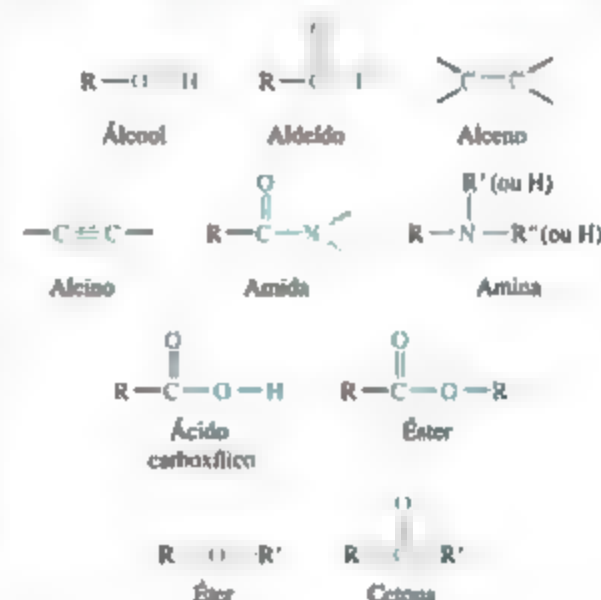
Os alcenos e alcinos sofrem rapidamente **reações de adição** nas ligações múltiplas carbono–carbono. As adições de ácidos, como HBr, prosseguem por uma etapa determinante da velocidade em que um próton é transferido para um dos átomos de carbono do alceno ou do alcino. As reações de adição são difíceis de ser realizadas com hidrocarbonetos aromáticos, mas as **reações de substituição** são mais facilmente realizadas na presença de catalisadores.

GRUPOS FUNCIONAIS ORGÂNICOS (SEÇÃO 24.4) A química dos compostos orgânicos é dominada pela natureza de seus grupos funcionais. Os grupos funcionais que examinamos são

Álcool — Aldeído — Alceno

Alcino — Amida — Amina

Ácido carboxílico — Éster

Éter — Cetona

R, R' e R'' representam grupos de hidrocarbonetos — por exemplo, metil (CH_3) ou fenil (C_6H_5).

Os **álcoois** são derivados de hidrocarbonetos que contêm um ou mais grupos OH. Os **éteres** são formados por uma reação de condensação de duas moléculas de álcool. Vários grupos funcionais contêm o **grupo carbonila** (C=O), incluindo **aldeídos**, **cetonas**, **ácidos carboxílicos**, **ésteres** e **amidas**. Os aldeídos e as cetonas podem ser produzidos pela oxidação de determinados álcoois. Uma posterior oxidação de aldeídos produz ácidos carboxílicos. Os ácidos carboxílicos podem formar ésteres por meio de uma

reação de condensação com álcoois ou com aminas, em uma reação de condensação com aminas. Os ésteres sofrem **hidrólise (saponificação)** na presença de bases fortes.

QUIRALIDADE EM QUÍMICA ORGÂNICA (SEÇÃO 24.5) As moléculas que possuem imagens especulares não superponíveis são chamadas de **quirais**. As duas formas não superponíveis de uma molécula quiral são chamadas *enantiômeros*. Nos compostos de carbono, um centro quiral é criado quando todos os quatro grupos ligados ao átomo de carbono central são diferentes, como no 2-bromobutano. Muitas das moléculas que existem nos sistemas vivos, como os aminoácidos, são quirais e existem na natureza apenas sob forma enantiomérica. Muitos medicamentos importantes na medicina humana são quirais, e os enantiômeros podem produzir diversos efeitos bioquímicos. Por essa razão, a síntese apenas dos isômeros eficazes de medicamentos quirais tem se tornado prioridade.

INTRODUÇÃO À BIOQUÍMICA; PROTEÍNAS (SEÇÕES 24.6 E 24.7) Muitas moléculas essenciais à vida são grandes polímeros naturais construídos a partir de moléculas pequenas chamadas monômeros. Três desses **biopolímeros** foram tratados neste capítulo: proteínas, polissacarídeos (carboidratos) e ácidos nucleicos.

As **proteínas** são polímeros de **aminoácidos**. Elas são os principais materiais estruturais nos sistemas animais. Todas as proteínas naturais são formadas a partir de 22 aminoácidos, embora somente 20 sejam comuns. Os aminoácidos são unidos por **ligações peptídicas**. Um **polipeptídeo** é um polímero formado pela união de muitos aminoácidos por meio de ligações peptídicas.

Os aminoácidos são substâncias quirais. Geralmente, descobre-se que apenas um dos enantiômeros é biologicamente ativo. A estrutura proteica é determinada pela sequência de aminoácidos na cadeia (**estrutura primária**), pelas interações intramoleculares dentro da cadeia (**estrutura secundária**) e pela forma geral da molécula completa (**estrutura terciária**). Duas importantes estruturas secundárias são a **hélice-α** e a **folha-β**. O processo pelo qual uma proteína assume sua estrutura terciária biologicamente ativa é chamado **dobramento**. Às vezes, várias proteínas agregam-se para formar uma **estrutura quaternária**.

CARBOIDRATOS E LIPÍDIOS (SEÇÕES 24.8 E 24.9) Os **carboidratos**, que são aldeídos e cetonas poli-hidroxílicos, são os principais constituintes estruturais dos vegetais e fontes de energia tanto para os vegetais quanto para os animais. A **glicose** é o **monossacarídeo** mais comum ou açúcar mais simples. Dois monossacarídeos podem ser unidos por meio de uma reação de condensação para formar o **dissacarídeo**. Os **polissacarídeos** são carboidratos complexos constituídos de muitas unidades de monossacarídeos unidas. Os três polissacarídeos mais importantes são o **amido**, encontrado nos vegetais; o **glicogênio**, encontrado nos mamíferos; e a **celulose**, também encontrada nos vegetais.

Os **lipídios** são compostos derivados do glicerol e de ácidos graxos, incluindo gorduras e **fosfolipídios**. Os ácidos graxos podem ser saturados, insaturados, cis ou trans, dependendo de suas fórmulas químicas e estruturas.

ÁCIDOS NUCLEICOS (SEÇÃO 24.10) Os **ácidos nucleicos** são biopolímeros que carregam a informação genética necessária à reprodução celular; também controlam o desenvolvimento das células por meio do controle da síntese de proteínas. As unidades fundamentais desses biopolímeros são os **nucleotídeos**. Existem dois tipos de ácido nucleico, os **ácidos ribonucleicos** (RNA) e os **ácidos desoxirribonucleicos** (DNA). Essas substâncias consistem em uma estrutura básica polimérica de grupos alternados de fosfato e de açúcar ribose ou desoxirribose, com bases nitrogenadas orgânicas ligadas às moléculas de açúcar. O polímero DNA é uma hélice de fitas duplas (**dupla-hélice**) mantidas unidas por meio de ligações de hidrogênio entre as bases orgânicas situadas transversalmente entre si nas duas fitas. A ligação de hidrogênio entre os pares específicos de base é o segredo da replicação genética e da síntese de proteínas.

RESULTADOS DA APRENDIZAGEM

DEPOIS DE ESTUDAR ESTE CAPÍTULO, VOCÊ SERÁ CAPAZ DE:

- Distinguir entre alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos (Seção 24.2).
- Desenhar estruturas de hidrocarbonetos com base em seus nomes e nomear hidrocarbonetos com base em suas estruturas (seções 24.2 e 24.3).
- Determinar os produtos das reações de adição e reações de substituição (Seção 24.3).
- Desenhar as estruturas dos grupos funcionais: alceno, alcino, álcool, halogenoalcano, carbonila, éter, aldeído, cetona, ácido carboxílico, éster, amina e amida (Seção 24.4).
- Determinar os produtos de oxidação de compostos orgânicos (Seção 24.4).
- Entender o que faz que um composto seja quiral e saber reconhecer uma substância quiral (Seção 24.5).
- Reconhecer os aminoácidos e compreender como se formam peptídeos e proteínas por meio da formação de ligação amida (Seção 24.7).
- Compreender as diferenças entre as estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas (Seção 24.7).
- Explicar a diferença entre um peptídeo hélice-α e folha-β e as estruturas de proteínas (Seção 24.7).
- Distinguir entre as estruturas de amido e celulose (Seção 24.8).
- Classificar moléculas como sacarídeos ou lipídios com base em suas estruturas (seções 24.8 e 24.9).
- Explicar a diferença entre gordura saturada e insaturada (Seção 24.9).
- Explicar a estrutura dos ácidos nucleicos e o papel desempenhado pelas bases complementares na replicação do DNA (Seção 24.10).

EXERCÍCIOS SELECIONADOS

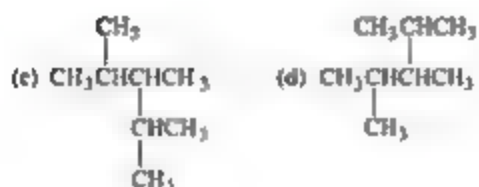
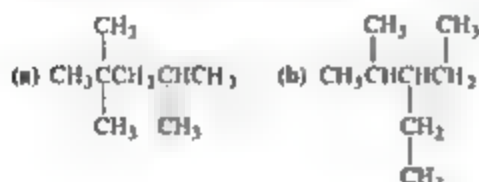
VISUALIZANDO CONCEITOS

24.1 Todas as estruturas ilustradas aqui têm a fórmula molecular C_8H_{18}. Quais delas representam a mesma molécula? (*Sugestão:* um modo de responder a essa pergunta é determinar o nome químico de cada estrutura.) [Seção 24.2]

(a) $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$

(b) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ (ramificação: CH_2CH_3)

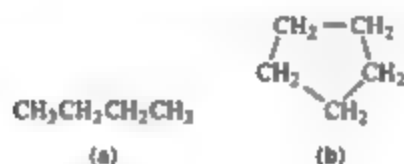
(c) $CH_3CH(CH_3)CHCH_3$ com ramificação $CH(CH_3)CH_3$

(d) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_2CH_3)CH_3$ (ramificação superior: CH_2CHCH_3)

24.2 Qual destas moléculas é insaturada? [Seção 24.3]

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$

(b) ciclopentano (CH_2—CH_2, CH_2, CH_2, CH_2 em anel)

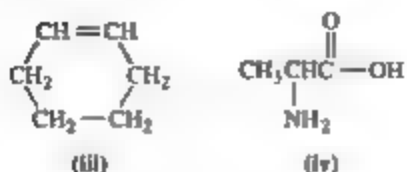
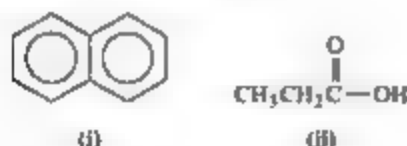
(c) $CH_3C(=O)—OH$

(d) $CH_3CH=CHCH_3$

24.3 (a) Qual destas moléculas submete-se mais facilmente a uma reação de adição? (b) Qual destas moléculas é aromática? (c) Qual destas moléculas submete-se mais facilmente a uma reação de substituição? [Seção 24.3]

(i) naftaleno

(ii) $CH_3CH_2C(=O)—OH$

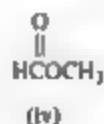
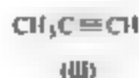
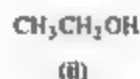
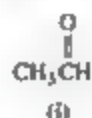
(iii) ciclo-hexeno ($CH=CH$, CH_2, CH_2, $CH_2—CH_2$ em anel)

(iv) $CH_3CH(NH_2)C(=O)—OH$

24.4 (a) Qual destes compostos podemos esperar que tenha o maior ponto de ebulição? Qual dos fatores que determinam os pontos de ebulição descritos na Seção 11.2 é o principal responsável por esse ponto de ebulição mais elevado? (b) Qual destes compostos é o mais oxidado? (c) Qual destes compostos, se houver, é um éter? (d) Qual destes compostos, se houver, é um éster? (e) Qual destes compostos, se houver, é uma cetona? [Seção 24.4]

(i) $CH_3C(=O)H$

(ii) CH_3CH_2OH

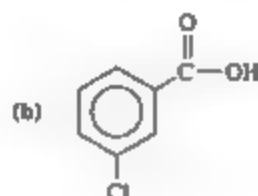
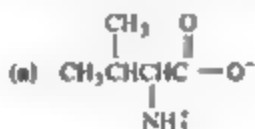
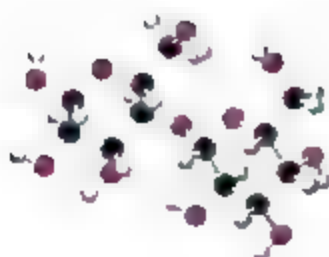
(iii) $CH_3C\equiv CH$

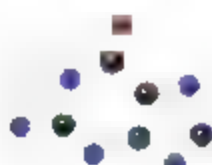
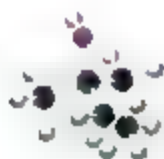
(iv) $HC(=O)OCH_3$

24.5 Qual destes compostos tem um isômero? Em cada caso no qual a isomeria é possível, identifique o tipo ou os tipos de isomerismo. [Seções 24.2 e 24.4]

(a) $CH_3CH(CH_3)CH(NH_3^+)C(=O)—O^-$

(b) ácido benzoico com Cl (anel benzênico com $C(=O)—OH$ e Cl)

(c) $CH_3CH_2CH=CHCH_3$

(d) $CH_3CH_2CH_3$

24.6 Com base no exame dos modelos moleculares i-v, escolha a substância que (a) pode ser hidrolisada para formar uma solução que contenha glicose, (b) é capaz de formar um zwitterion, (c) é uma das quatro bases presentes no DNA, (d) reage com um ácido para formar um éster, (e) é um lipídio. [Seções 24.6 a 24.10]

(i)

(ii)

(iii)

(iv) (v)

INTRODUÇÃO A COMPOSTOS ORGÂNICOS; HIDROCARBONETOS (SEÇÕES 24.1 E 24.2)

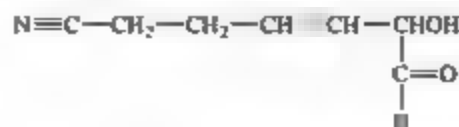
24.7 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. **(a)** O butano apresenta carbonos que são hibridizados sp^2. **(b)** Ciclo-hexano é o outro nome do benzeno. **(c)** O grupo isopropílico contém três carbonos hibridizados sp^3. **(d)** Olefina é o outro nome do alcino.

24.8 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. **(a)** O pentano tem uma massa molar maior do que o hexano. **(b)** Quanto mais longa a cadeia linear de alquila para hidrocarbonetos de cadeia linear, maior o ponto de ebulição. **(c)** A geometria local em torno do grupo alcino é linear. **(d)** O propano tem dois isômeros estruturais.

24.9 Determine os valores ideais para os ângulos de ligação ao redor de cada átomo de carbono na molécula a seguir. Indique a hibridização dos orbitais de cada carbono.

$$CH_3CCCH_2COOH$$

24.10 Identifique na estrutura mostrada o(s) átomo(s) de carbono que tenha(m) cada uma das seguintes hibridizações.
(a) sp^3; **(b)** sp; **(c)** sp^2.

```
N≡C—CH₂—CH₂—CH═CH—CHOH
                    |
                    C═O
                    |
                    H
```

24.11 A amônia é uma molécula orgânica? Explique sua resposta.

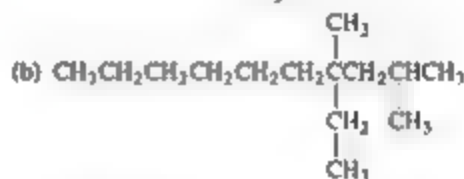
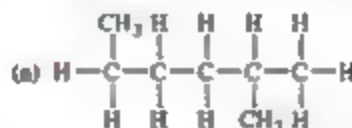
24.12 Considerando os valores comparativos das entalpias de ligação C—H, C—C, C—O e C—Cl (Tabela 8.4), determine se os compostos que contêm as ligações C—O e C—Cl são mais ou menos reativos do que os hidrocarbonetos alcanos simples.

24.13 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. **(a)** Os alcanos não contêm quaisquer ligações múltiplas carbono–carbono. **(b)** O ciclobutano contém um anel de quatro membros. **(c)** Os alcenos contêm ligações triplas carbono–carbono. **(d)** Os alcinos contêm ligações duplas carbono–carbono. **(e)** O pentano é um hidrocarboneto saturado, mas o 1-penteno é um hidrocarboneto insaturado. **(f)** O ciclo-hexano é um hidrocarboneto aromático. **(g)** O grupo metil contém um átomo de hidrogênio a menos que o metano.

24.14 Quais aspectos estruturais nos ajudam a identificar um composto como um **(a)** alcano; **(b)** cicloalcano; **(c)** alceno; **(d)** alcino; **(e)** hidrocarboneto saturado, **(f)** hidrocarboneto aromático?

24.15 Dê o nome ou a fórmula estrutural condensada, conforme apropriado:

```
        CH₃ H   H   H   H
        |   |   |   |   |
(a) H — C — C — C — C — C — H
        |   |   |   |   |
        H   H   H   CH₃ H
```

```
                              CH₃
                              |
(b) CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CCH₂CHCH₃
                              |    |
                              CH₂  CH₃
                              |
                              CH₃
```

(c) 2-metil-heptano

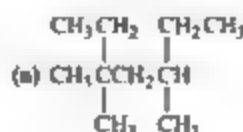
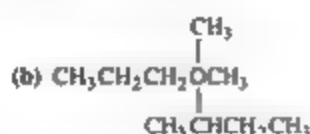
(d) 4-etil-2,3-dimetiloctano

(e) 1,2-dimetilciclo-hexano

24.16 Dê o nome ou a fórmula estrutural condensada, conforme apropriado:

```
      CH₃CH₂  CH₂CH₃
         |      |
(a) CH₃CCH₂CH
         |      |
        CH₃    CH₃
```

(b) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(CH_3)$ com substituinte $CH_3CHCH_2CH_3$

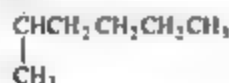
$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ \quad | \\ CH_3CH_2CH_2CCH_3 \\ \quad | \\ \quad CH_3CHCH_2CH_3 \end{array}$$

(c) 2,5,6-trimetilnonano

(d) 3-propil-4,5-dimetiludecano

(e) 1-etil-3-metilciclo-hexano

24.17 Dê o nome ou a fórmula estrutural condensada, conforme apropriado:

(a) CH_3CHCH_3

$$\begin{array}{l} CH_3CHCH_3 \\ \quad | \\ \quad CHCH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

(b) 2,2-dimetilpentano

(c) 4-etil-1,1-dimetilciclo-hexano

(d) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2C(CH_3)_3$

(e) $CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_3$

24.18 Dê o nome ou a fórmula estrutural condensada, conforme apropriado:

(a) 3-fenilpentano

(b) 2,3-dimetil-hexano

(c) 2-etil-2-metil-heptano

(d) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$

(e) ciclobutano —CH_3

24.19 Qual é a octanagem de uma mistura 35% heptano e 65% iso-octano?

24.20 Descreva as duas maneiras pelas quais a octanagem da gasolina, que consiste em alcanos, pode ser aumentada.

ALCENOS, ALCINOS E HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS (SEÇÃO 24.3)

24.21 (a) Por que alcanos são considerados saturados? (b) C_4H_6 é um hidrocarboneto saturado? Explique sua resposta.

24.22 (a) O composto $CH_3CH{=}CH_2$ é saturado ou insaturado? Explique sua resposta. (b) O que está errado com a fórmula $CH_3CH_2CH{=}CH_3$?

24.23 Dê a fórmula molecular de um hidrocarboneto contendo cinco átomos de carbono que seja um (a) alcano, (b) cicloalcano, (c) alceno, (d) alcino.

24.24 Dê a fórmula molecular de um hidrocarboneto contendo cinco átomos de carbono que seja um (a) alcano cíclico, (b) alceno cíclico, (c) alcano linear e (d) hidrocarboneto aromático.

24.25 Enodiinos são uma classe de compostos que incluem alguns antibióticos. Desenhe a estrutura de um fragmento de um "enodiino" que tenha seis carbonos em uma fileira.

24.26 Dê a fórmula geral de um alceno cíclico, isto é, um hidrocarboneto cíclico com uma ligação dupla.

24.27 Escreva as fórmulas estruturais condensadas para dois alcenos e um alcino com a fórmula molecular C_6H_{10}.

24.28 Desenhe todos os isômeros possíveis de C_5H_{10}. Dê o nome de cada composto.

24.29 Dê o nome ou escreva a fórmula estrutural condensada para os seguintes compostos:

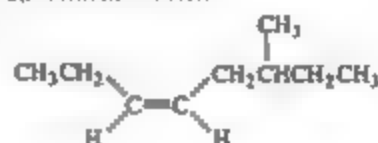
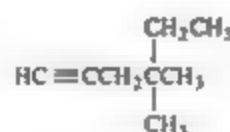
(a) *trans*-2-penteno

(b) 2,5-dimetil-4-octeno

(c) $CH_3CH_2(H)C{=}C(H)CH_2CHCH_2CH_3$ com CH_3 no CH

(d) Br—benzeno—Br (para)

(e) $HC{\equiv}CCH_2C(CH_2CH_3)(CH_3)CH_3$

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH_2CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ HC{\equiv}CCH_2CCH_3 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

24.30 Dê o nome ou escreva a fórmula estrutural condensada para os seguintes compostos:

(a) 4-metil-2-penteno

(b) *cis*-2,5-dimetil-3-hexeno

(c) *orto*-dimetilbenzeno

(d) $HC{\equiv}CCH_2CH_3$

(e) *trans*-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$

24.31 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (a) Dois isômeros geométricos do pentano são o *n*-pentano e o neopentano. (b) Os alcenos podem ter isômeros cis e trans em torno da ligação dupla CC. (c) Os alcinos podem ter isômeros cis e trans em torno da ligação tripla CC.

24.32 Desenhe todos os isômeros estruturais e geométricos do buteno e dê seus nomes.

24.33 Indique se cada uma das seguintes moléculas é capaz de apresentar isomerismo geométrico. Para as que forem, desenhe a estrutura de cada isômero: (a) 1,1-dicloro-1-buteno; (b) 2,4-dicloro-2-buteno; (c) 1,4-diclorobenzeno; (d) 4,4-dimetil-2-pentino.

24.34 Desenhe os três isômeros geométricos distintos do 2,4-hexadieno.

24.35 (a) Verdadeiro ou falso: os alcenos sofrem reações de adição enquanto os hidrocarbonetos aromáticos sofrem reações de substituição. (b) Utilizando fórmulas estruturais condensadas, escreva a equação balanceada da reação de 2-penteno com Br_2 e nomeie o composto resultante. Essa é uma reação de adição ou de substituição? (c) Escreva uma equação química balanceada para a reação de Cl_2 com benzeno para preparar *para*-diclorobenzeno, na presença de $FeCl_3$ como um catalisador. Essa é uma reação de adição ou de substituição?

24.36 Usando as fórmulas estruturais condensadas, escreva uma equação química balanceada para cada uma das seguintes reações: (a) hidrogenação do ciclo-hexeno; (b) adição de H_2O ao *trans*-2--penteno usando H_2SO_4 como catalisador (dois produtos); (c) reação do 2-cloropropano com benzeno na presença de $AlCl_3$.

24.37 (a) Quando o ciclopropano é tratado com HI, forma-se o 1-iodopropano. Um tipo de reação similar não ocorre com o ciclopentano ou com o ciclo-hexano. Como você explica a reatividade do ciclopropano? (b) Sugira um método de preparação do etilbenzeno, partindo do benzeno e do etileno como os únicos reagentes orgânicos.

24.38 (a) Um teste para a presença de um alceno é adicionar pequena quantidade de bromo, que é um líquido castanho avermelhado, e verificar se ocorre o desaparecimento da cor. Esse teste não funciona para detectar a presença de hidrocarbonetos aromáticos. Explique. (b) Escreva uma série de reações que levem ao *para*-bromoetilbenzeno, partindo do benzeno e usando outros reagentes se necessário. Quais subprodutos isoméricos também podem ser formados?

24.39 A lei de velocidade para a adição de Br_2 a um alceno é de primeira ordem em Br_2 e de primeira ordem no alceno. Essa informação sugere que o mecanismo da adição de Br_2 a um alceno ocorre da mesma maneira que para a adição de HBr? Justifique sua resposta.

24.40 Descreva o intermediário que se supõe resultar da adição de um haleto de hidrogênio a um alceno, use o ciclo-hexeno como o alceno na sua descrição.

24.41 O calor de combustão molar do ciclopropano gasoso é −2.089 kJ/mol, para o ciclopentano gasoso é −3.317 kJ/mol. Calcule o calor de combustão por grupo CH_2 nos dois casos e explique a diferença.

24.42 O calor de combustão do decaidronaftaleno, ($C_{10}H_{18}$), é −6.286 kJ/mol. O calor de combustão do naftaleno ($C_{10}H_8$) é −5.157 kJ/mol. (Em ambos os casos $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ são os produtos.) Usando esses dados e os do Apêndice C, calcule o calor de hidrogenação e a energia de ressonância do naftaleno.

GRUPOS FUNCIONAIS E QUIRALIDADE (SEÇÕES 24.4 E 24.5)

24.43 (a) Qual dos seguintes compostos, se houver, é um éter? (b) Qual composto, se houver, é um álcool? (c) Qual composto, se houver, produziria uma solução básica se dissolvido em água? (Suponha que a solubilidade não seja um problema.) (d) Qual composto, se houver, é uma cetona? (e) Qual composto, se houver, é um aldeído?

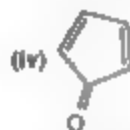
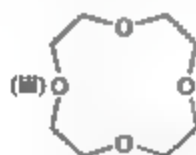
(i) H_3C-CH_2-OH

(ii) $H_3C-\overset{H}{N}-CH_2CH=CH_2$

(iii) [anel com quatro O: O, O, O, O]

(iv) [anel com O]

(v) $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

(vi) $CH_3C\equiv CCH_2COOH$

24.44 Identifique os grupos funcionais em cada um destes compostos:

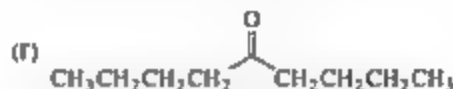
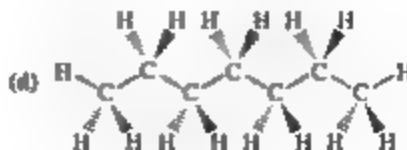
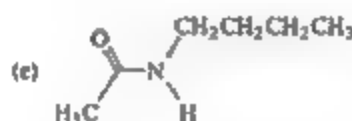
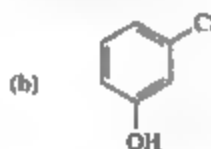
(a) O; H_3C; O; $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(b) Cl; OH

(c) O; N; $CH_2CH_2CH_2CH_3$; H_3C; H

(d) H; C; H

(e) O

(f) O; $CH_3CH_2CH_2CH_2$; $CH_2CH_2CH_2CH_3$

24.45 Dê a estrutura molecular de (a) um aldeído que seja um isômero da acetona, (b) um éter que seja um isômero do 1-propanol.

24.46 (a) Dê a fórmula empírica e a fórmula estrutural de um éter cíclico com quatro átomos de carbono no anel. (b) Escreva a fórmula estrutural para um éter cíclico que é um isômero estrutural do composto da sua resposta para o item (a).

24.47 O nome dado pela IUPAC a um ácido carboxílico é baseado no nome do hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono. Adiciona-se a terminação *-oico*, como no ácido etanoico, que é o nome IUPAC para o ácido acético. Desenhe a estrutura de cada um dos seguintes ácidos: (a) ácido metanoico, (b) ácido pentanoico, (c) ácido 2-cloro-3-metildecanoico.

24.48 Os aldeídos e as cetonas podem ser nomeados de maneira sistemática contando-se o número de átomos de carbono (inclusive o carbono da carbonila) que eles contêm. O nome do aldeído ou da cetona é baseado no hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono. A terminação *-al*, para aldeído, ou *-ona*, para cetona, é adicionada como apropriado. Desenhe as fórmulas estruturais para os seguintes aldeídos ou cetonas: (a) propanal; (b) 2-pentanona; (c) 3-metil-2-butanona, (d) 2-metilbutanal.

24.49 Desenhe a estrutura condensada dos compostos formados pelas reações de condensação entre (a) o ácido benzoico e o etanol; (b) o ácido etanoico e a metilamina; (c) o ácido acético e o fenol. Dê o nome do composto formado em cada caso.

24.50 Desenhe as estruturas condensadas dos ésteres formados a partir (a) do ácido butanoico e do metanol, (b) do ácido benzoico e do 2-propanol; (c) do ácido propanoico e da dimetilamina. Dê o nome do composto formado em cada caso.

24.51 Escreva uma equação química balanceada usando as fórmulas estruturais condensadas para a saponificação (hidrólise básica) do (a) propionato de metila, (b) acetato de fenila.

24.52 Escreva uma equação química balanceada usando as fórmulas estruturais condensadas para (a) a formação do propanoato de butila a partir do ácido e do álcool apropriados; (b) a saponificação (hidrólise básica) do benzoato de metila.

24.53 O ácido acético puro é um líquido viscoso, com elevados pontos de fusão e de ebulição (16,7 e 118 °C) em comparação com compostos de massa molecular semelhante. Sugira uma explicação.

24.54 O *anidrido acético* é formado a partir de duas moléculas de ácido acético, em uma reação de condensação que envolve a remoção de uma molécula de água. Escreva a equação química para este processo e mostre a estrutura do anidrido acético.

24.55 Escreva a fórmula estrutural condensada de cada um dos seguintes compostos: (a) 2-pentanol, (b) 1,2-propanodiol, (c) acetato de etila, (d) difenil-cetona, (e) éter metil-etílico.

24.56 Escreva a fórmula estrutural condensada de cada um dos seguintes compostos: (a) 2-etil-1-hexanol, (b) metil-fenil-cetona, (c) ácido *para*-bromobenzoico, (d) éter etil-butílico, (e) *N*, *N*-dimetilbenzamida.

24.57 Quantos átomos de carbono quiral há no 2-bromo-2-cloro-3-metilpentano? (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 ou mais.

24.58 O 3-cloro-3-metil-hexano tem isômeros ópticos? Por que sim ou por que não?

INTRODUÇÃO À BIOQUÍMICA, PROTEÍNAS (SEÇÕES 24.6 E 24.7)

24.59 (a) Desenhe a estrutura química de um aminoácido genérico, utilizando R para a cadeia lateral. (b) Quando aminoácidos reagem para formar proteínas, isso ocorre via reações de substituição, adição ou condensação? (c) Desenhe a ligação que une os aminoácidos em proteínas. Como isso se chama?

24.60 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. (a) O triptofano é um aminoácido aromático. (b) A lisina tem carga positiva em pH 7. (c) A asparagina tem duas ligações amida. (d) A isoleucina e a leucina são enantiômeros. (e) A valina é provavelmente mais solúvel em água do que a arginina.

24.61 Desenhe dois possíveis dipeptídeos formados pelas reações de condensação entre a histidina e o ácido aspártico.

24.62 Escreva uma equação química para a formação da glicina-metionina a partir de seus aminoácidos constituintes.

24.63 (a) Desenhe a estrutura condensada do tripeptídio Gly-Gly-His. (b) Quantos tripeptídios diferentes podem ser formados a partir dos aminoácidos glicina e histidina? Dê as abreviaturas para cada um desses tripeptídeos, usando os códigos de três letras e de uma letra dos aminoácidos.

24.64 (a) Quais aminoácidos seriam obtidos por meio da hidrólise do seguinte tripeptídeo?

```
          O       O       O
          ‖       ‖       ‖
      H2NCHCNHCHCNHCHCOH
          |       |       |
   (CH3)2CH   H2COH  H2CCH2COH
                          ‖
                          O
```

(b) Quantos tripeptídeos diferentes podem ser formados a partir dos aminoácidos glicina, serina

e ácido glutâmico? Dê a abreviatura para cada um desses tripeptídeos usando os códigos de três letras e de uma letra para os aminoácidos.

24.65 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa. **(a)** A sequência de aminoácidos em uma proteína, do lado da amina até o lado do ácido, é chamada de estrutura primária da proteína. **(b)** As estruturas de hélice alfa e folha beta são exemplos de estrutura quaternária da proteína. **(c)** É impossível mais de uma proteína se ligar a outra e criar uma estrutura de ordem superior.

24.66 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa: **(a)** Na estrutura helicoidal alfa de proteínas, a ligação de hidrogênio ocorre entre as cadeias laterais (grupos R). **(b)** As forças de dispersão, e não a ligação de hidrogênio, mantêm unidas as estruturas em folha beta.

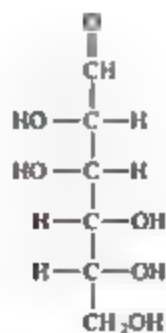
CARBOIDRATOS E LIPÍDIOS (SEÇÕES 24.8 E 24.9)

24.67 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa: **(a)** Dissacarídeos são um tipo de carboidrato. **(b)** A sacarose é um monossacarídeo. **(c)** Todos os carboidratos possuem a fórmula $C_nH_{2m}O_m$.

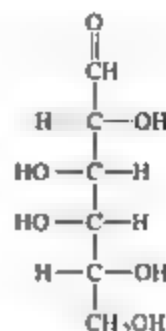
24.68 **(a)** A α-glicose e a β-glicose são enantiômeros? **(b)** Mostre a condensação de duas moléculas de glicose para formar um dissacarídeo com uma ligação α. **(c)** Repita a parte (b), mas com uma ligação β.

24.69 **(a)** Qual é a fórmula empírica da celulose? **(b)** Qual é o monômero que forma a base do polímero celulose? **(c)** Qual ligação une as unidades monoméricas na celulose: amida, ácido, éter, éster ou álcool?

24.70 **(a)** Qual é a fórmula empírica do amido? **(b)** Qual é o monômero que forma a base do polímero amido? **(c)** Qual ligação une as unidades monoméricas no amido: amida, ácido, éter, éster ou álcool?

24.71 A fórmula estrutural da forma linear da D-manose é

```
        O
        ‖
        CH
        |
  HO — C — H
        |
  HO — C — H
        |
   H — C — OH
        |
   H — C — OH
        |
        CH2OH
```

(a) Essa molécula é um açúcar? **(b)** Quantos carbonos quirais estão presentes na molécula? **(c)** Desenhe a estrutura em forma de anel de seis membros dessa molécula.

24.72 A fórmula estrutural da forma linear da galactose é

```
        O
        ‖
        CH
        |
   H — C — OH
        |
  HO — C — H
        |
  HO — C — H
        |
   H — C — OH
        |
        CH2OH
```

(a) Essa molécula é um açúcar? **(b)** Quantos carbonos quirais estão presentes na molécula? **(c)** Desenhe a estrutura em forma de anel de seis membros dessa molécula.

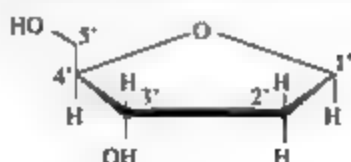
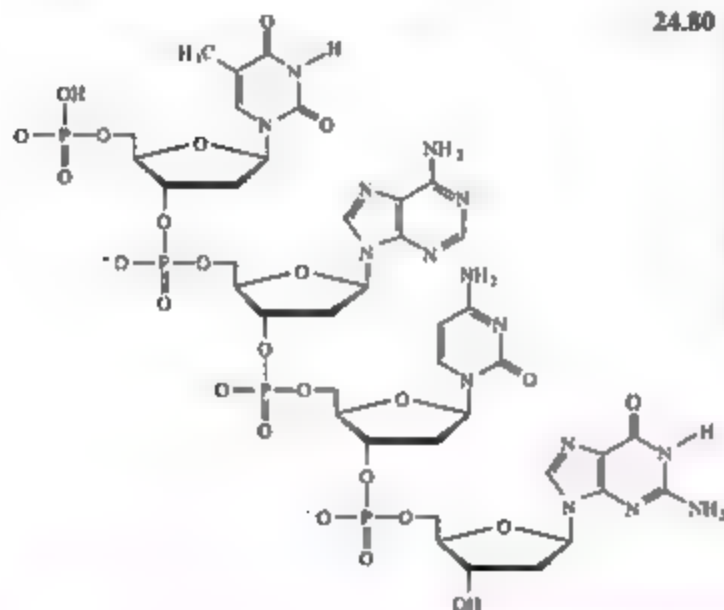
24.73 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa: **(a)** As moléculas de gordura contêm ligações amida. **(b)** Os fosfolipídios podem ser zwitterions. **(c)** Os fosfolipídios formam bicamadas na água, para que suas longas caudas hidrofóbicas interajam favoravelmente entre si, deixando as cabeças polares ao meio aquoso.

24.74 Indique se cada afirmação é verdadeira ou falsa: **(a)** Se utilizar os dados da Tabela 8.4 sobre entalpias de ligação, você poderá mostrar que quanto mais ligações C—H uma molécula tiver em comparação com ligações C—O e O—H, mais energia poderá armazenar. **(b)** As gorduras trans são saturadas. **(c)** Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa. **(d)** Os ácidos graxos monoinsaturados têm uma ligação simples CC na cadeia, enquanto o restante das ligações são duplas ou triplas.

ÁCIDOS NUCLEICOS (SEÇÃO 24.10)

24.75 Adenina e guanina são membros de uma classe de moléculas conhecidas como *purinas*; elas têm dois anéis em sua estrutura. Timina e citosina, por outro lado, são *pirimidinas*, e têm apenas um anel em sua estrutura. Determine quais apresentam forças de dispersão maiores em solução aquosa, as purinas ou as pirimidinas.

24.76 Um nucleosídeo consiste de uma base orgânica do tipo mostrado na Seção 24.10, ligado à ribose ou à desoxirribose. Desenhe a estrutura da desoxiguanosina formada a partir da guanina e da desoxirribose.

24.77 Assim como os aminoácidos de uma proteína são listados a partir do lado amina até o lado do ácido carboxílico (a estrutura primária ou a *sequência de proteína*), as bases de ácidos nucleicos são listadas na ordem 5' para 3', em que os números se referem à posição dos átomos de carbono nos açúcares (mostrados aqui como desoxirribose):

A base está ligada ao açúcar na posição carbono 1'. O lado 5' de uma sequência de DNA é um fosfato de um grupo OH, e o lado 3' de uma sequência de DNA é o grupo OH. Qual é a sequência de DNA da molécula mostrada aqui?

24.78 Quando amostras de DNA em fitas duplas são analisadas, a quantidade de adenina presente é igual à quantidade de timina. De modo análogo, a quantidade de guanina é igual à quantidade de citosina. Explique o significado dessas observações.

24.79 Imagine uma única fita de DNA contendo uma seção com a seguinte sequência de bases: 5'-GCATTGGC-3'. Qual é a sequência de base da fita complementar? (As duas fitas de DNA vão se juntar de modo *antiparalela*: isto é, 5'-TAG-3' vai se ligar a 3'-ATC-5'.)

24.80 Qual afirmação explica melhor as diferenças químicas entre DNA e RNA? **(a)** O DNA tem dois açúcares diferentes em sua estrutura base de açúcar–fosfato, mas o RNA tem apenas um. **(b)** A timina é uma das bases do DNA, enquanto a base correspondente do RNA é uma timina menos um grupo metil. **(c)** A estrutura base de açúcar-fosfato do RNA contém menos átomos de oxigênio do que a espinha dorsal do DNA. **(d)** O DNA forma duplas-hélices, mas o RNA não.

EXERCÍCIOS ADICIONAIS

24.81 Desenhe as fórmulas estruturais condensadas de duas moléculas diferentes com a fórmula C_3H_4O.

24.82 Quantos isômeros estruturais existem para uma cadeia carbônica linear de cinco membros com uma ligação dupla? E para uma cadeia carbônica linear de seis membros com duas ligações duplas?

24.83 **(a)** Desenhe as fórmulas estruturais condensadas para os isômeros cis e trans do 2-penteno. **(b)** O ciclopenteno pode exibir isomerismo cis-trans? Justifique sua resposta. **(c)** O 1-penteno tem enantiômeros? Explique sua resposta.

24.84 Se uma molécula é um eno-ona, quais grupos funcionais devem ter?

24.85 Identifique cada um dos grupos funcionais nestas moléculas.

(a)

(Responsável pelo cheiro dos pepinos)

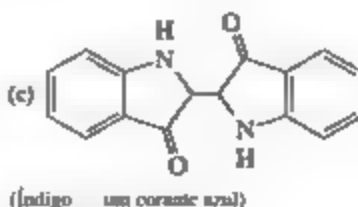
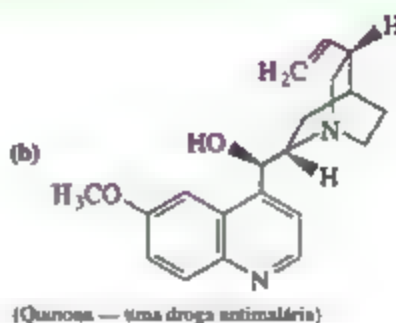
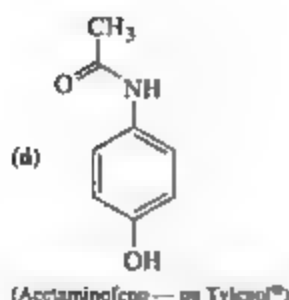
(b)

(Quinona — uma droga antimalária)

(c)

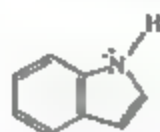
(Índigo — um corante azul)

(d)

(Acetaminofeno — ou Tylenol®)

24.86 Para as moléculas mostradas no exercício anterior, **(a)** quais, se houver alguma, vão produzir uma solução básica se dissolvidas em água? **(b)** quais, se houver alguma, vão produzir uma solução ácida se dissolvidas em água? **(c)** Qual delas é a mais solúvel em água?

24.87 Escreva uma fórmula estrutural condensada para cada um dos seguintes itens. **(a)** ácido com a fórmula $C_4H_8O_2$; **(b)** cetona cíclica com a fórmula C_5H_8O; **(c)** composto dihidroxílico com a fórmula $C_3H_8O_2$, **(d)** éster cíclico com a fórmula $C_5H_8O_2$.

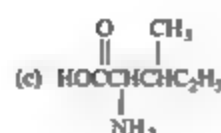
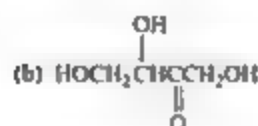
24.88 Normalmente, os ácidos carboxílicos têm pK_a de ~5, mas os álcoois têm pK_a de ~16. **(a)** Escreva a equação química de dissociação ácida do álcool genérico ROH em água. **(b)** Quais compostos vão produzir soluções mais ácidas após a dissolução em água: os ácidos ou os álcoois? **(c)** Proponha uma explicação para a diferença de pK_a de ácidos em comparação com os álcoois.

[24.89] O indol tem um odor bastante forte em altas concentrações, mas um odor agradável semelhante à essência floral quando altamente diluído. Sua estrutura é:

O indol é uma molécula plana, e o nitrogênio é uma base muito fraca, com um $K_b = 2 \times 10^{-12}$. Explique como essa informação indica que a molécula de indol tem caráter aromático.

24.90 Localize os átomos de carbono quirais, se houver algum, em cada uma das seguintes moléculas:

(a) $HOCH_2CH_2C(=O)CH_2OH$

(b) $HOCH_2CH(OH)C(=O)CH_2OH$

(c) $HOOCCH(NH_2)CH(CH_3)C_2H_5$

24.91 Qual dos seguintes peptídeos têm carga líquida positiva em pH 7? **(a)** Gly-Ser-Lys, **(b)** Pro-Leu-Ile, **(c)** Phe-Tyr-Asp.

24.92 A glutationa é um tripeptídeo encontrado na maioria das células vivas. A hidrólise parcial produz Cys-Gly e Glu-Cys. Quais são as estruturas possíveis para a glutationa?

24.93 Os monossacarídeos podem ser categorizados em termos de número de átomos de carbono (pentoses têm cinco carbonos e hexoses, seis) e pelo fato de conterem um aldeído (prefixo *aldo-*, como em aldopentose) ou grupo cetona (prefixo *ceto-*, como em cetopentose). Classifique a glicose e a pentose dessa maneira.

24.94 Uma fita de DNA pode se ligar a uma fita complementar de RNA? Explique sua resposta.

EXERCÍCIOS INTEGRADORES

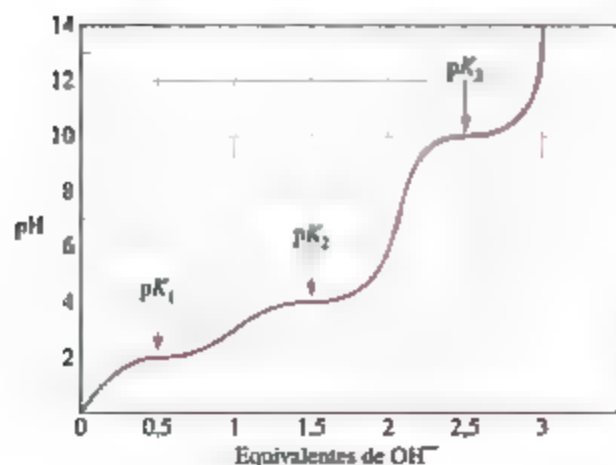
24.95 Explique por que o ponto de ebulição do etanol (78 °C) é muito maior que o ponto de ebulição de seu isômero, o éter dimetílico (−25 °C) e por que o ponto de ebulição de CH_2F_2 (−52 °C) está bem acima do que o de CH_4 (−128 °C).

[24.96] Descobre-se pela análise elementar de um composto orgânico desconhecido que ele contém 68,1% de carbono, 13,7% de hidrogênio e 18,2% de oxigênio em massa. Ele é ligeiramente solúvel em água. Sob oxidação cuidadosa, é convertido em um composto que se comporta quimicamente de maneira semelhante a uma cetona e contém 69,7% de carbono, 11,7% de hidrogênio e 18,6% de oxigênio em massa. Indique duas ou mais estruturas razoáveis para o composto desconhecido.

24.97 Um composto orgânico é analisado e descobre-se que ele contém 66,7% de carbono, 11,2% de hidrogênio e 22,1% de oxigênio em massa. O composto entra em ebulição a 79,6 °C. A 100 °C e 0,970 atm o vapor tem densidade de 2,28 g/L. O composto tem um grupo carbonila e não pode ser oxidado a ácido carboxílico. Sugira uma estrutura para ele.

24.98 Descobre-se que uma substância desconhecida contém apenas carbono e hidrogênio. É um líquido que entra em ebulição a 49 °C a 1 atm de pressão. Ao ser analisada, verifica-se que ela contém 85,7% de carbono e 14,3% de hidrogênio em massa. A 100 °C e 735 torr, o vapor dessa substância desconhecida tem densidade de 2,21 g/L. Quando ela é dissolvida em uma solução de hexano, e água de bromo é adicionada, não ocorre reação. Qual é a identidade do composto desconhecido?

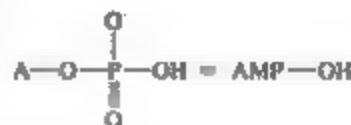
24.99 A energia livre padrão de formação da glicina sólida é −369 kJ/mol, enquanto a da glicilglicina sólida é −488 kJ/mol. Qual é $\Delta G°$ para a condensação da glicina a fim de formar glicilglicina?

24.100 Um aminoácido típico com um grupo amino e um grupo carboxílico, como a serina, pode existir em água sob várias formas iônicas. (a) Sugira as formas do aminoácido em pH baixo e em pH alto. (b) Normalmente, os aminoácidos têm dois valores de pK_a, um na faixa de 2 a 3 e outro na faixa de 9 a 10. A serina, por exemplo, tem valores de pK_a de aproximadamente 2,19 e 9,21. Usando espécies como o ácido acético e a amônia como modelos, sugira a origem dos dois valores de pK_a. (c) O ácido glutâmico é um aminoácido que possui três pK_a: 2,10; 4,07; e 9,47. Desenhe a estrutura do ácido glutâmico e atribua cada pK_a à parte apropriada da molécula. (d) Um aminoácido desconhecido é titulado com base forte, produzindo a seguinte curva de titulação. Quais aminoácidos são prováveis candidatos a esse desconhecido?

[24.101] A proteína ribonuclease A em sua forma nativa, ou mais estável, é dobrada em forma globular compacta:

Ribonuclease A nativa

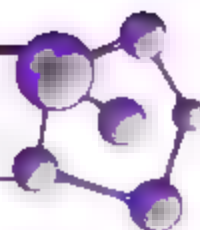
(a) A forma nativa tem energia livre mais alta ou mais baixa que a forma desnaturada, em que a proteína está em uma cadeia estendida? (b) Qual é o sinal da variação de entropia ao se passar da forma desnaturada para a forma dobrada? (c) Na forma nativa, a molécula tem quatro ligações −S−S− que fazem uma ponte entre as partes da cadeia. Qual é o efeito que você supõe que essas quatro ligações exercem na energia livre e na entropia da forma dobrada comparada com uma forma dobrada hipotética que não tenha as quatro ligações −S−S−? Justifique sua resposta. (d) Um agente redutor brando converte as quatro ligações −S−S− na ribonuclease A para oito ligações S−H. Qual é o efeito que você supõe que isso teria na estrutura terciária e na entropia da proteína? (e) Qual aminoácido deve estar presente para que haja ligações S−H na ribonuclease A?

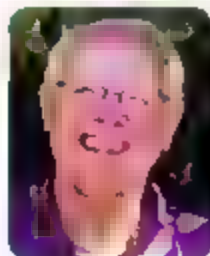
24.102 O monoânion do monofosfato de adenosina (AMP) é um intermediário no metabolismo do fosfato:

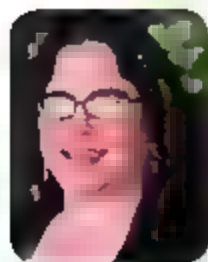
$$\text{A—O—}\overset{\overset{\displaystyle O^-}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{P}}\text{—OH} = \text{AMP—OH}$$

em que A = adenosina. Se o pK_a para esse ânion for 7,21, qual será a razão entre [AMP–OH^-] e [AMP–O^{2-}] no sangue em pH 7,0?

ELABORE UM EXPERIMENTO

Estruturas quaternárias de proteínas surgem se dois ou mais polipeptídeos ou proteínas menores se associam entre si para formar uma estrutura de proteína muito maior. A associação deve-se à mesma ligação de hidrogênio, à eletrostática e às forças de dispersão que vimos antes. A hemoglobina, uma proteína utilizada para o transporte de moléculas de oxigênio no sangue, é um exemplo de proteína que tem estrutura quaternária. A hemoglobina é um tetrâmero; ela é feita de quatro polipeptídeos menores, dois "alfas" e dois "betas" (Estes nomes não significam nada sobre o número de hélices alfa ou folhas beta em cada polipeptídeo.) Elabore um conjunto de experiências que forneça evidências concretas da existência da hemoglobina como um tetrâmero, e não como uma enorme cadeia polipeptídica.

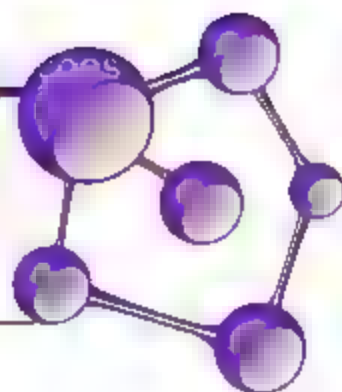
Sobre os autores

O time de autores Brown, LeMay, Bursten, Murphy, Woodward e Stoltzfus acredita que a colaboração é um dos componentes que ajuda as pessoas a serem bem-sucedidas. Embora cada autor contribua com seu talento singular, seus interesses de pesquisa e sua experiência como professores, a equipe trabalha em conjunto para avaliar e desenvolver o texto em sua totalidade. Essa colaboração mantém o conteúdo à frente das tendências educacionais e traz inovações contínuas de ensino e aprendizagem ao longo de todo o livro.

Theodore L. Brown recebeu o título de Ph.D. da Universidade Estadual de Michigan em 1956. Desde então, tem atuado como membro do corpo docente da Universidade de Illinois, em Urbana-Champaign, onde agora é professor emérito de química. Foi vice-reitor de pesquisa e diretor do departamento de pós-graduação de 1980 a 1986 e diretor fundador do Instituto Arnold and Mabel Beckman de Ciência Avançada e Tecnologia de 1987 a 1993. É membro da equipe de pesquisa da Fundação Alfred P. Sloan e recebeu uma Bolsa Guggenheim. Em 1972 foi premiado pela Sociedade Americana de Química por sua pesquisa em química inorgânica e, em 1993, por seus serviços de contribuição para o avanço da química inorgânica. É membro da Associação Americana para o Avanço da Ciência, da Academia de Artes e Ciências dos Estados Unidos e da Sociedade Americana de Química.

Eugene H. LeMay, Jr. recebeu o título de bacharel em química pela Universidade Luterana do Pacífico (Washington) e de Ph.D. em química, em 1966, pela Universidade de Illinois, em Urbana-Champaign. Então, juntou-se ao corpo docente da Universidade de Nevada, Reno, onde atualmente é professor emérito de química. Foi professor visitante da Universidade da Carolina do Norte, em Chapel Hill, da University College of Wales, na Grã-Bretanha, e da Universidade da Califórnia, em Los Angeles. É um professor popular e eficiente, que ensinou milhares de alunos durante mais de 40 anos em que atuou na academia. Conhecido pela clareza de suas aulas e por seu senso de humor, recebeu vários prêmios de ensino, incluindo o de *University Distinguished Teacher of the Year Award* (1991) e o primeiro prêmio concedido a professores dado pelo State of Nevada Board of Regents (1997).

Bruce E. Bursten recebeu o título de Ph.D. em química pela Universidade de Wisconsin em 1978. Depois de dois anos como pós-doutorando da Fundação Nacional da Ciência no Texas A&M University, juntou-se ao corpo docente da Universidade do Estado de Ohio, onde alcançou o posto de professor titular. Em 2005, foi para a Universidade do Tennessee, Knoxville, como professor titular de química e diretor da Faculdade de Artes e Ciências. É membro da Camille and Henry Dreyfus Foundation Teacher-Scholar, pesquisador da Alfred P. Sloan Foundation e membro tanto da Associação Americana para o Avanço da Ciência quanto da Sociedade Americana de Química. No estado de Ohio, recebeu o *University Distinguished Teaching Award* em 1982 e 1996, o *Arts and Sciences Student Council Outstanding Teaching Award* em 1984 e o *University Distinguished Scholar Award* em 1990. Recebeu o *Spiers Memorial Prize* e a *Medal of Royal Society of Chemistry* em 2003, e a *Morley Medal* da seção de Cleveland da Sociedade Americana de Química em 2005. Foi presidente da Sociedade Americana de Química em 2008. Além de suas atividades de ensino e prestação de serviços, o programa de pesquisa do professor Bursten concentra-se em compostos de metais de transição e actinídeos.

Catherine J. Murphy formou-se como bacharel em química e em bioquímica pela Universidade de Illinois, Urbana-Champaign, em 1986. Recebeu o título de Ph.D. em química pela Universidade de Wisconsin em 1990. De 1990 a 1993, foi membro da Fundação da Ciência Nacional e pós-doutoranda da National Institutes of Health no Instituto de Tecnologia da Califórnia. Em 1993, juntou-se ao corpo docente da Universidade da Carolina do Sul, Columbia, tornando-se *Guy F. Lipscomb Professor of Chemistry* em 2003. Em 2009, foi para a Universidade de Illinois, Urbana-Champaign, como *Peter C. and Gretchen Miller Markunas Professor of Chemistry*. Ela recebeu os prêmios *Camille Dreyfus Teacher-Scholar, Alfred P. Sloan Foundation Research Fellow, Cottrell Scholar of the Research Corporation, National Science Foundation CAREER Award* e *NSF Award for Special Creativity* tanto por seu trabalho de pesquisa como pela atuação no ensino. Ela também recebeu os prêmios *USC Mortar Board Excellence in Teaching Award, USC Golden Key Faculty Award for Creative Integration of Research and Undergraduate Teaching, USC Michael J. Mungo Undergraduate Teaching Award* e *USC Outstanding Undergraduate Research Mentor Award*. Desde 2006, é editora-chefe do Journal of Physical Chemistry. Em 2008, tornou-se membro da Associação Americana para o Avanço da Ciência. Seu programa de pesquisa está centrado na síntese e nas propriedades ópticas dos nanomateriais inorgânicos e na estrutura local e na dinâmica da dupla-hélice do DNA.

Patrick M. Woodward formou-se bacharel em química e em engenharia pela Universidade Estadual de Idaho em 1991. Em 1996, recebeu o título de mestre em ciência dos materiais e de Ph.D. em química pela Universidade Estadual de Oregon. Passou dois anos como pesquisador de pós-doutorado no departamento de física da Livraria Nacional de Brookhaven. Em 1998, juntou-se ao corpo docente do departamento de química da Universidade Estadual de Ohio. Foi professor visitante da Universidade de Bordeaux, na França, e na Universidade de Sidney, na Austrália. É membro da equipe de pesquisa da Fundação Alfred P. Sloan e ganhou um prêmio por sua carreira da Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos. Atualmente, é editor-associado do *Journal of Solid State Chemistry* e diretor do Programa REEL de Ohio, um centro financiado pela Fundação Nacional de Ciência que trabalha para levar experimentos de pesquisa autênticos aos laboratórios de química de primeiro e segundo anos em 15 faculdades e universidades de todo o estado de Ohio. Seu programa de pesquisa está focado na compreensão das relações entre a ligação, a estrutura e as propriedades de materiais funcionais inorgânicos de estado sólido.

Matthew W. Stoltzfus formou-se bacharel em química pela Universidade de Millersville em 2002, e recebeu o título de Ph.D. em química em 2007 pela Universidade Estadual de Ohio. Passou dois anos como assistente de pós-doutorado do Programa REEL de Ohio, um centro financiado pela Fundação Nacional de Ciência dos EUA que trabalha para levar experimentos de pesquisa autênticos ao currículo geral do laboratório de química de 15 faculdades e universidades em todo o estado de Ohio. Em 2009, juntou-se ao corpo docente da Universidade Estadual de Ohio. Além de lecionar química geral, Stoltzfus aceitou a posição de membro do grupo *Digital First Initiative*, que incentiva professores a oferecer conteúdos digitais de aprendizagem para os alunos por meio da tecnologia crescente. Mediante essa iniciativa, ele desenvolveu um curso de química geral para o iTunes, que atraiu mais de 120 mil estudantes de todo o mundo. Stoltzfus recebeu vários prêmios de ensino, incluindo o novo *Ohio State University 2013 Provost Award for Distinguished Teacher by a Lecturer* e é reconhecido como um *Apple Distinguished Educator*.

GLOSSÁRIO

ação capilar O processo pelo qual um líquido sobe em um tubo em razão de uma combinação de adesão às paredes do tubo e coesão entre partículas do líquido. (Seção 11.3)

acelerador de partículas Um dispositivo que usa fortes campos magnéticos e eletrostáticos para acelerar partículas carregadas. (Seção 21.3)

ácido Uma substância capaz de doar um íon H^+ (um próton) e, por conseguinte, aumentar a concentração de $H^+(aq)$ quando se dissolve em água. (Seção 4.3)

ácido carboxílico Um composto que contém o grupo funcional $-COOH$. (Seções 16.10 e 24.4)

ácido conjugado Uma substância formada pela adição de um próton a uma base de Brønsted–Lowry. (Seção 16.2)

ácido de Brønsted–Lowry Uma substância (molécula ou íon) que atua como um doador de prótons. (Seção 16.2)

ácido desoxirribonucleico (DNA) Um polinucleotídeo em que o componente do açúcar é a desoxirribose. (Seção 24.10)

ácido forte Um ácido que se ioniza completamente em água. (Seção 4.3)

ácido fraco Um ácido que se ioniza parcialmente em água. (Seção 4.3)

ácido poliprótico Uma substância capaz de dissociar mais de um próton em água; H_2SO_4 é um exemplo. (Seção 16.6)

ácido ribonucleico (RNA) Um polinucleotídeo em que a ribose é o componente de açúcar. (Seção 24.10)

ácidos nucleicos Polímeros de elevada massa molecular, que carregam informação genética e controlam a síntese de proteínas. (Seção 24.10)

adsorção A ligação de moléculas a uma superfície. (Seção 14.7)

afinidade eletrônica A variação de energia que ocorre quando um elétron é adicionado a um átomo ou íon gasoso. (Seção 7.5)

agente oxidante, ou oxidante A substância que é reduzida e, assim, provoca a oxidação de alguma outra substância em uma reação de oxirredução. (Seção 20.1)

agente quelante Um ligante polidentado capaz de ocupar dois ou mais sítios na esfera de coordenação. (Seção 23.3)

agente redutor, ou redutor A substância que é oxidada e, assim, provoca a redução de alguma outra substância em uma reação de oxirredução. (Seção 20.1)

água dura Água que contém concentrações em grau apreciável de Ca^{2+} e Mg^{2+}; estes íons reagem com sabões para formar um material insolúvel. (Seção 18.4)

alcanos Compostos de carbono e hidrogênio que contêm apenas ligações simples carbono–carbono. (Seções 2.9 e 24.2)

alcenos Hidrocarbonetos que contêm uma ou mais ligações duplas carbono–carbono. (Seção 24.2)

alcinos Hidrocarbonetos que contêm uma ou mais ligações triplas carbono–carbono. (Seção 24.2)

álcool Um composto orgânico obtido pela substituição de um hidrogênio por um grupo hidroxila ($-OH$) em um hidrocarboneto. (Seções 2.9 e 24.4)

aldeído Um composto orgânico que contém um grupo carbonila ($C{=}O$) ao qual pelo menos um átomo de hidrogênio está anexado. (Seção 24.4)

alfa-hélice (α) A estrutura de proteína em que a proteína está enrolada na forma de uma hélice com ligações de hidrogênio entre grupos $C{=}O$ e $N-H$ em voltas adjacentes. (Seção 24.7)

algarismos significativos Os dígitos que indicam a precisão com que a medição é feita; todos os dígitos de uma quantidade medida são significativos, inclusive o último dígito, que é incerto. (Seção 1.5)

amida Um composto orgânico que tem um grupo NR_2 ligado a uma carbonila. (Seção 24.4)

amido Nome genérico dado a um grupo de polissacarídeos que atua como substâncias de armazenamento de energia em plantas. (Seção 24.8)

amina Um composto que tem a fórmula geral R_3N, em que R pode ser H ou um grupo hidrocarboneto. (Seção 16.7)

aminoácido Um ácido carboxílico que contém um grupo amino ($-NH_2$) ligado ao átomo de carbono adjacente ao grupo funcional do ácido carboxílico ($-COOH$). (Seção 24.7)

análise dimensional Um método de resolução de problemas em que as unidades são carregadas por todos os cálculos. A análise dimensional assegura que a resposta final de um cálculo tenha as unidades desejadas. (Seção 1.6)

análise qualitativa A determinação da presença ou ausência de determinada substância em uma mistura. (Seção 17.7)

análise quantitativa A determinação da quantidade de determinada substância que está presente em uma amostra. (Seção 17.7)

anfiprótico Refere-se à capacidade de uma substância tanto de receber quanto de doar um próton (H^+). (Seção 16.2)

angstrom Uma unidade não pertencente ao SI de comprimento, denotada Å, que é usada para medir dimensões atômicas: $1 Å = 10^{-10}$ m. (Seção 2.3)

ângulos de ligação Os ângulos formados pelas linhas que unem os núcleos dos átomos em uma molécula. (Seção 9.1)

anidrido ácido (óxido ácido) Um óxido que forma um ácido quando adicionado à água; óxidos não metálicos solúveis são anidridos. (Seção 22.5)

anidrido básico (óxido básico) Um óxido que forma uma base quando

adicionado à água, óxidos metálicos solúveis são anidridos básicos. (Seção 22.5)

ânion Um íon carregado negativamente. (Seção 2.7)

ânodo Um eletrodo no qual ocorre a oxidação. (Seção 20.3)

antiferromagnetismo Uma forma de magnetismo em que *spins* dos elétrons desemparelhados em locais adjacentes apontam em direções opostas e cancelam os efeitos uns dos outros. (Seção 23.1)

atividade A taxa de decaimento de um material radioativo, normalmente expresso como o número de desintegrações por unidade de tempo. (Seção 21.4)

atmosfera (atm) Uma unidade de pressão igual a 760 torr; 1 atm = 101.325 kPa. (Seção 10.2)

átomo A menor partícula representativa de um elemento. (Seções 1.1 e 2.1)

átomo doador O átomo de um ligante que se liga ao metal. (Seção 23.2)

autoionização O processo pelo qual a água forma espontaneamente baixas concentrações de íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ por transferência de prótons de uma molécula de água para outra. (Seção 16.3)

banda Um arranjo de orbitais moleculares estreitamente espaçados, que ocupa uma faixa discreta de energia. (Seção 12.4)

banda de condução Uma banda de orbitais moleculares que têm energia maior do que a banda de valência ocupada e está distintamente separada dela. (Seção 12.7)

banda de valência A banda de orbitais moleculares estreitamente espaçados que está, essencialmente, ocupada por completo pelos elétrons. (Seção 12.7)

banda proibida A diferença de energia entre uma banda totalmente ocupada chamada banda de valência e uma banda vazia chamada banda de condução. (Seção 12.7)

bar Unidade de pressão igual a 10^5 Pa. (Seção 10.2)

base Uma substância que é um receptor de H^+; uma base produz um excesso de íons $OH^-(aq)$ quando se dissolve em água. (Seção 4.3)

base conjugada Uma substância formada pela perda de um próton de um ácido de Brønsted–Lowry. (Seção 16.2)

base de Brønsted–Lowry Uma substância (molécula ou íon) que atua como um receptor de prótons. (Seção 16.2)

base de Lewis Um doador de par de elétrons. (Seção 16.11)

base forte Uma base que se ioniza completamente em água. (Seção 4.3)

base fraca Uma base que se ioniza apenas parcialmente em água. (Seção 4.3)

bateria Uma fonte de energia eletroquímica autocontida, que contém uma ou mais células voltaicas. (Seção 20.7)

becquerel A unidade SI da radioatividade, que corresponde a uma desintegração nuclear por segundo. (Seção 21.4)

biodegradável Material orgânico que as bactérias são capazes de oxidar. (Seção 18.4)

bioquímica O estudo da química dos sistemas vivos. (Capítulo 24: Introdução)

bomba calorimétrica Um dispositivo que mede o calor liberado na combustão de uma substância sob condições de volume constante. (Seção 5.5)

boranos Hidretos covalentes de boro. (Seção 22.11)

buraco Uma vaga na banda de valência de um semicondutor criada pela dopagem. (Seção 12.7)

cadeia de decaimento radioativo Uma série de reações nucleares que começa com um núcleo instável e termina com um estável. Também chamada **série de desintegração nuclear**. (Seção 21.2)

calcinação O aquecimento de um minério com a finalidade de provocar sua decomposição e a eliminação de um produto volátil. Por exemplo, um minério de carbonato pode ser calcinado para eliminar CO_2. (Seção 23.2)

calor O fluxo de energia que emana de um corpo a uma temperatura mais elevada para outro a uma temperatura inferior, quando colocados em contato térmico. (Seção 5.1)

calor de fusão A variação de entalpia, ΔH, para fusão de um sólido. (Seção 11.4)

calor de sublimação A variação de entalpia, ΔH, para vaporização de um sólido. (Seção 11.4)

calor de vaporização A variação de entalpia, ΔH, para vaporização de um líquido. (Seção 11.4)

calor específico (C_s) A capacidade calorífica de 1 g de uma substância; o calor necessário para elevar a temperatura de 1 g de uma substância em 1 °C. (Seção 5.5)

caloria Uma unidade de energia; é a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1 g de água em 1 °C, de 14,5 °C a 15,5 °C. Uma unidade relacionada é o joule: 1 cal = 4,184 J. (Seção 5.1)

calorimetria A medição experimental do calor produzido em processos químicos e físicos. (Seção 5.5)

calorímetro Um aparelho que mede o calor liberado ou absorvido em um processo químico ou físico. (Seção 5.5)

camada eletrônica Uma coleção de orbitais que têm o mesmo valor de n. Por exemplo, os orbitais com $n = 3$ (orbitais $3s$, $3p$ e $3d$) compreendem a terceira camada. (Seção 6.5)

caminho livre médio A distância média percorrida por uma molécula de gás entre colisões. (Seção 10.8)

capacidade calorífica A quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma amostra de matéria em 1 °C (ou 1 K). (Seção 5.5)

capacidade calorífica molar O calor necessário para elevar a temperatura de um mol de uma substância em 1 °C. (Seção 5.5)

capacidade tamponante A quantidade de ácido ou base que um tampão é capaz de neutralizar antes que o pH comece a variar a um grau apreciável. (Seção 17.2)

captura de elétron Um modo de decaimento radioativo em que um elétron de orbital de camada interna é capturado pelo núcleo. (Seção 21.1)

caráter metálico O grau em que um elemento exibe as propriedades físicas e químicas características de metais; por exemplo, brilho, maleabilidade e boa condutividade térmica e elétrica. (Seção 7.6)

carbeto Um composto binário de carbono com um metal ou metaloide. (Seção 22.9)

carboidratos Uma classe de substâncias formadas a partir de aldeídos ou cetonas polidroxílicas. (Seção 24.8)

carbono negro Uma forma microcristalina de carbono. (Seção 22.9)

carga eletrônica A carga negativa transportada por um elétron; tem a magnitude de $1,602 \times 10^{-19}$ C. (Seção 2.3)

carga formal O número de elétrons de valência em um átomo isolado menos o número de elétrons atribuído ao átomo na estrutura de Lewis. (Seção 8.5)

carga nuclear efetiva A carga positiva total sentida por um elétron em um

átomo polieletrônico; não se trata da carga nuclear completa porque existe certa blindagem do núcleo por outros elétrons no átomo. (Seção 7.2)

carvão Um sólido de ocorrência natural, que contém hidrocarbonetos de alta massa molecular, bem como compostos formados por enxofre, oxigênio e nitrogênio. (Seção 5.8)

carvão vegetal Um forma de carbono produzida quando madeira é aquecida fortemente na ausência de ar. (Seção 22.9)

catalisador Uma substância que altera a velocidade de uma reação química sem que ela própria sofra uma modificação química permanente durante o processo. (Seção 14.7)

catalisador heterogêneo Um catalisador que está em uma fase diferente daquela das substâncias do reagente. (Seção 14.7)

catalisador homogêneo Um catalisador que está na mesma fase das substâncias reagentes. (Seção 14.7)

cátion Um íon de carga positiva. (Seção 2.7)

cátodo Um eletrodo no qual ocorre a redução. (Seção 20.3)

célula a combustível Uma célula voltaica que utiliza a oxidação de um combustível convencional, como H_2 ou CH_4, na reação celular. (Seção 20.7)

célula de concentração Uma célula voltaica que contém o mesmo eletrólito e os mesmos materiais do eletrodo tanto no compartimento do ânodo quanto no do cátodo. A fem da célula resulta de uma diferença nas concentrações das mesmas soluções de eletrólitos nos compartimentos. (Seção 20.6)

célula eletrolítica Um dispositivo em que uma reação de oxirredução não espontânea é provocada pela passagem de corrente sob suficiente potencial elétrico externo. (Seção 20.9)

célula galvânica Veja **célula voltaica**. (Seção 20.3)

célula primária Uma célula voltaica que não pode ser recarregada. (Seção 20.7)

célula secundária Uma célula voltaica que pode ser recarregada. (Seção 20.7)

célula unitária A menor parcela de um cristal que reproduz a estrutura de todo o cristal quando repetida em diferentes direções no espaço. É a unidade de repetição ou o bloco de construção da estrutura cristalina. (Seção 12.2)

célula voltaica (galvânica) Um dispositivo em que ocorre uma reação espontânea de oxirredução, com a passagem de elétrons através de um circuito externo. (Seção 20.3)

celulose Um polissacarídeo de glicose; é o principal elemento estrutural dos vegetais. (Seção 24.8)

cetona Um composto em que o grupo carbonila (C=O) ocorre no interior de uma cadeia de carbono e é, por conseguinte, ladeado por átomos de carbono. (Seção 24.4)

chuva ácida Água da chuva que se tornou excessivamente ácida por causa da absorção de óxidos poluentes, notadamente SO_3, produzidos por atividades humanas. (Seção 18.2)

ciclo de Born–Haber Um ciclo termodinâmico baseado na lei de Hess, que relaciona a energia reticular de uma substância iônica com sua entalpia de formação e outras grandezas mensuráveis. (Seção 8.2)

cicloalcanos Hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n}, em que os átomos de carbono formam um anel fechado. (Seção 24.2)

cinética química A área da química relacionada às velocidades com que as reações químicas ocorrem. (Capítulo 14: Introdução)

clorofila Um pigmento vegetal que desempenha papel importante na conversão de energia solar em energia química na fotossíntese. (Seção 23.3)

clorofluorocarbonetos Os compostos formados inteiramente de cloro, flúor e carbono. (Seção 18.3)

coloides (dispersões coloidais) Misturas que contêm partículas maiores do que solutos normais, mas pequenas o suficiente para permanecerem suspensas no meio de dispersão. (Seção 13.6)

combustíveis fósseis Carvão, petróleo e gás natural, que são atualmente nossas principais fontes de energia. (Seção 5.8)

complexo ativado (estado de transição) Um dado arranjo de átomos encontrado na parte superior da barreira de energia potencial à medida que uma reação segue de reagentes aos produtos. (Seção 14.5)

complexo de alto *spin* Um complexo cujos elétrons preenchem os orbitais *d* para produzir o máximo de elétrons desemparelhados. (Seção 23.6)

complexo de baixo *spin* Complexo de metal em que os elétrons estão emparelhados em orbitais de menor energia. (Seção 23.6)

complexo de metal A montagem de um íon metálico com as bases de Lewis ligadas a ele. (Seção 23.2)

composto Uma substância formada por dois ou mais elementos unidos quimicamente em proporções definidas. (Seção 1.2)

composto de coordenação Um composto que contém um íon metálico ligado a um grupo de moléculas ou íons circundantes, que atuam como ligantes. (Seção 23.2)

composto intermetálico Uma liga homogênea com propriedades definidas e composição fixa. Compostos intermetálicos são compostos estequiométricos que se formam entre elementos metálicos. (Seção 12.3)

composto iônico Um composto formado por cátions e ânions. (Seção 2.7)

composto molecular Um composto que consiste em moléculas. (Seção 2.6)

comprimento da ligação A distância entre os centros de dois átomos ligados. (Seção 8.3)

comprimento de onda A distância entre pontos idênticos em ondas sucessivas. (Seção 6.1)

concentração A quantidade de soluto presente em dada quantidade de solvente ou solução. (Seção 4.5)

concentração em quantidade de matéria A concentração de uma solução expressa como quantidade de matéria de soluto por litro de solução; abreviada como *M*. (Seção 4.5)

condições padrão de temperatura e pressão (CPTP) Definidas como 0 °C e pressão de 1 atm, frequentemente usadas como condições de referência para um gás. (Seção 10.4)

configuração eletrônica O arranjo de elétrons nos orbitais de um átomo ou molécula. (Seção 6.8)

constante de acidez (K_a) Uma constante de equilíbrio que expressa o quanto um ácido transfere um próton ao solvente água. (Seção 16.6)

constante de basicidade (K_b) Uma constante de equilíbrio que expressa o quanto uma base reage com o solvente água, aceitando um próton e formando $OH^-(aq)$. (Seção 16.7)

constante de equilíbrio O valor numérico da expressão de constante de equilíbrio para um sistema em equilíbrio. A constante de equilíbrio é mais comumente indicada por K_p para sistemas de fase gasosa ou K_c para sistemas em fase de solução. (Seção 15.2)

constante de Faraday (*F*) A grandeza da carga de um mol de elétrons: 96.500 C/mol. (Seção 20.5)

constante de formação Para um complexo de íons metálicos, a constante de equilíbrio para formação do complexo a partir do íon metálico e base de Lewis presentes em solução. É um indicador da tendência do complexo de se formar. (Seção 17.5)

constante de Planck (*h*) A constante que relaciona a energia e a frequência de um fóton, $E = h\nu$. Seu valor é $6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s. (Seção 6.2)

constante de velocidade Uma constante de proporcionalidade entre a velocidade de reação e as concentrações de reagentes que aparecem na lei de velocidade. (Seção 14.3)

constante do produto de solubilidade (produto de solubilidade) (K_{ps}) Uma constante de equilíbrio relacionada com o equilíbrio entre um sal sólido e seus íons em solução. Proporciona uma medida quantitativa da solubilidade de um sal pouco solúvel. (Seção 17.4)

constante do produto iônico Para a água, K_w é o produto das concentrações em solução aquosa do íon hidrogênio e do íon hidróxido: $[H^+][OH^-] = K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. (Seção 16.3)

constante dos gases (*R*) A constante de proporcionalidade na equação do gás ideal. (Seção 10.4)

constante molal de elevação de ponto de ebulição (K_e) Uma característica constante de determinado solvente, que dá o aumento no ponto de ebulição em função da molalidade da solução: $\Delta T_e = K_e m$. (Seção 13.5)

constante molal de redução do ponto de congelamento (K_f) Uma característica constante de determinado solvente, que dá a redução do ponto de congelamento em função da molalidade da solução: $\Delta T_f = -K_f m$. (Seção 13.5)

contração lantanídica A diminuição gradual nos raios atômico e iônico com o aumento no número atômico entre os elementos lantanídeos, números atômicos de 57 a 70. A diminuição ocorre por causa de um aumento gradual na carga nuclear efetiva através da série dos lantanídeos. (Seção 23.1)

copolímero Um polímero complexo resultante da polimerização de dois ou mais monômeros quimicamente diferentes. (Seção 12.8)

cores complementares Cores que, misturadas em proporções adequadas, parecem brancas ou incolores. (Seção 23.5)

corrosão Processo pelo qual um metal é oxidado pelas substâncias em seu ambiente. (Seção 20.8)

cristal líquido Uma substância que exibe uma ou mais fases líquidas parcialmente ordenadas acima do ponto de fusão da forma sólida. Por outro lado, em substâncias cristalinas não líquidas, a fase líquida que se forma mediante a fusão é completamente desordenada. (Seção 11.7)

cristalização O processo em que moléculas, íons ou átomos se juntam para formar um sólido cristalino. (Seção 13.2)

curie Uma medida de radioatividade: 1 curie = $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações nucleares por segundo. (Seção 21.4)

curva de titulação de pH Um gráfico de pH em função do titulante adicionado. (Seção 17.3)

decaimento alfa Um tipo de decaimento radioativo em que um núcleo atômico instável emite uma partícula alfa transformando-se (ou "decaindo") em um outro átomo com um número de massa 4 unidades menor e um número atômico 2 unidades menor. (Seção 21.1)

degenerar Uma situação em que dois ou mais orbitais têm a mesma energia. (Seção 6.7)

densidade A razão entre a massa de um objeto e seu volume. (Seção 1.4)

densidade de probabilidade (ψ^2) Um valor que representa a probabilidade de um elétron ser encontrado em determinado ponto no espaço. Também chamada **densidade eletrônica**. (Seção 6.5)

densidade eletrônica A probabilidade de encontrar um elétron em qualquer ponto específico de um átomo; essa probabilidade é igual a ψ^2, o quadrado da função de onda. Também chamada **densidade de probabilidade.** (Seção 6.5)

dessalinização A retirada de sais de água do mar, de salmoura ou de água salobra para torná-la apta ao consumo humano. (Seção 18.4)

deutério O isótopo do hidrogênio cujo núcleo contém um próton e um nêutron: ${}^2_1H$. (Seção 22.2)

dextrorrotatório ou simplesmente dextro ou *d* Um termo usado para marcar uma molécula quiral, que gira o plano de polarização da luz plano-polarizada para a direita (sentido horário). (Seção 23.4)

diagrama de fases Uma representação gráfica dos equilíbrios entre as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância em função de temperatura e pressão. (Seção 11.6)

diagrama de níveis de energia Um diagrama que mostra as energias de orbitais moleculares em relação aos orbitais atômicos dos quais são derivados. Também chamado de **diagrama de orbital molecular**. (Seção 9.7)

diagrama de orbital molecular Um diagrama que mostra as energias dos orbitais moleculares em relação aos orbitais atômicos dos quais derivam; também chamado **diagrama de níveis de energia**. (Seção 9.7)

diamagnetismo Um tipo de magnetismo que faz com que uma substância sem elétrons desemparelhados seja fracamente repelida por um campo magnético. (Seção 9.8)

difusão A difusão de uma substância por um espaço ocupado por uma ou mais outras substâncias. (Seção 10.8)

diluição O processo de preparação de uma solução menos concentrada a partir de outra mais concentrada, adicionando-se um solvente. (Seção 4.5)

dipolo Uma molécula que tem uma extremidade com carga parcial negativa e a outra com carga parcial positiva; uma molécula polar. (Seção 8.4)

dipolo de ligação O momento de dipolo que se deve ao compartilhamento desigual de elétrons entre dois átomos de uma ligação covalente. (Seção 9.3)

dobramento O processo pelo qual uma proteína adota sua forma biologicamente ativa. (Seção 24.7)

domínio eletrônico No modelo VSEPR, uma região ao redor de um átomo central na qual um par de elétrons é concentrado. (Seção 9.2)

dopagem Incorporação de um átomo heterogêneo a um sólido para alterar suas propriedades elétricas. Por exemplo, a incorporação de P em Si. (Seção 12.7)

dupla-hélice A estrutura de DNA que envolve duas cadeias de DNA poli-

nucleotídicas que se enrolam em uma disposição helicoidal. As duas fitas da dupla-hélice são complementares no sentido de que as bases orgânicas nelas são pareadas para melhor interação da ligação de hidrogênio. (Seção 24.10)

efeito do íon comum O deslocamento de um equilíbrio induzido por um íon comum ao equilíbrio. Por exemplo, a adição de Na_2SO_4 diminui a solubilidade do sal ligeiramente solúvel $BaSO_4$, ou a adição de NaF reduz a percentagem de ionização de HF. (Seção 17.1)

efeito fotoelétrico A emissão de elétrons a partir de uma superfície metálica induzida pela luz. (Seção 6.2)

efeito quelato As constantes de formação geralmente maiores para ligantes polidentados, em comparação com os ligantes monodentados correspondentes. (Seção 23.3)

efeito Tyndall O espalhamento de um feixe de luz visível pelas partículas de uma dispersão coloidal. (Seção 13.6)

efusão O escape de um gás por um orifício ou buraco. (Seção 10.8)

elastômero Um material que pode ser submetido a uma mudança substancial na forma por meio de alongamento, flexão ou compressão e retornar ao formato original mediante a liberação da força de distorção. (Seção 12.6)

elemento Uma substância composta de átomos do mesmo número atômico. É historicamente definido como uma substância que não pode ser separada em substâncias mais simples por meios químicos. (Seções 1.1 e 1.2)

elemento actinídeo Elemento em que os orbitais 5*f* estão parcialmente ocupados. (Seção 6.8)

elemento representativo (grupo principal) Um elemento no interior dos blocos *p* e *s* da tabela periódica (Figura 6.29). (Seção 6.9)

elementos de transição (metais de transição) Elementos em que os orbitais *d* estão parcialmente ocupados. (Seção 6.8)

elementos do grupo principal Elementos nos blocos *s* e *p* da tabela periódica. (Seção 6.9)

elementos lantanídeos (terras raras) Elemento em que a subcamada 4*f* está parcialmente ocupada. (Seções 6.8 e 6.9)

elementos metálicos (metais) Elementos que normalmente são sólidos à temperatura ambiente, exibem alta condutividade elétrica e térmica e parecem brilhantes. A maioria dos elementos da tabela periódica é de metais. (Seções 2.5 e 12.1)

elementos não metálicos (não metais) Elementos no canto superior direito da tabela periódica; os não metais diferem dos metais em suas propriedades físicas e químicas. (Seção 2.5)

elementos terras raras Veja **elementos lantanídeos.** (Seções 6.8 e 6.9)

elementos transurânicos Elementos que se seguem ao urânio na tabela periódica. (Seção 21.3)

eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) Um eletrodo baseado na semirreação $2\,H^+(1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(1\,atm)$. O potencial de eletrodo padrão do eletrodo padrão de hidrogênio é definido como 0 V. (Seção 20.4)

eletrólito Um soluto que produz íons em solução; uma solução eletrolítica conduz uma corrente elétrica. (Seção 4.1)

eletrólito forte Uma substância (ácidos fortes, bases fortes e a maioria dos sais) que é completamente ionizado em solução. (Seção 4.1)

eletrólito fraco Uma substância que se ioniza apenas parcialmente em solução. (Seção 4.1)

eletrometalurgia A aplicação da eletrólise para reduzir ou refinar metais. (Seção 20.9)

elétron Uma partícula subatômica de carga negativa encontrada fora do núcleo atômico; é uma parte de todos os átomos. Um elétron tem massa de 1/1.836 da massa de um próton. (Seção 2.3)

eletronegatividade Uma medida da capacidade que um átomo ligado a outro átomo tem de atrair elétrons para si. (Seção 8.4)

elétrons de valência Os elétrons da camada mais externa de um átomo; aqueles que ocupam orbitais não ocupados no elemento de gás nobre mais próximo do menor número atômico. Os elétrons de valência são aqueles que o átomo utiliza na ligação. (Seção 6.8)

elétrons deslocalizados Elétrons que se espalham por uma série de átomos de uma molécula ou de um cristal em vez de estarem localizados em um único átomo ou par de átomos. (Seção 9.6)

elétrons do caroço Os elétrons que não estão na camada mais externa de um átomo. (Seção 6.8)

eletroquímica O ramo da química que trata das relações entre eletricidade e reações químicas. (Capítulo 20: Introdução)

emissão beta Um processo de decaimento nuclear em que uma partícula beta é emitida a partir do núcleo; também chamado decaimento beta. (Seção 21.1)

emissão de pósitrons Um processo de decaimento nuclear em que um pósitron — uma partícula com a mesma massa de um elétron, mas com carga positiva, símbolo ${}^{0}_{+1}e$ ou β^+ — é emitido a partir do núcleo. (Seção 21.1)

empacotamento cúbico denso Uma estrutura cristalina em que os átomos estão empacotados da forma mais densa possível, e as camadas empacotadas de átomos adotam um padrão de repetição de três camadas que leva a uma célula unitária cúbica de face centrada. (Seção 12.3)

empacotamento denso hexagonal Uma estrutura cristalina em que os átomos estão empacotados o mais estreitamente possível. As camadas densamente empacotadas adotam uma segunda camada repetindo o padrão, o que leva a uma célula unitária hexagonal primitiva. (Seção 12.3)

enantiômeros Duas moléculas de imagem especular de uma substância quiral. Os enantiômeros não são superponíveis. (Seção 23.4)

energia A capacidade para realizar trabalho ou transferir calor. (Seção 5.1)

energia cinética A energia que um objeto possui em virtude de seu movimento. (Seção 5.1)

energia de ativação (E_a) A energia mínima necessária à reação; a altura da barreira de energia para a formação de produtos. (Seção 14.5)

energia de emparelhamento de *spin* A energia necessária para emparelhar um elétron com outro elétron que ocupa um orbital. (Seção 23.6)

energia de ionização A energia necessária para remover um elétron de um átomo gasoso quando o átomo está em seu estado fundamental. (Seção 7.4)

energia de ligação nuclear A energia necessária para decompor um núcleo atômico em seus prótons e nêutrons componentes. (Seção 21.6)

energia interna A energia total de um sistema. Quando um sistema sofre uma mudança, a variação na energia interna, ΔE, é definida como o calor, q, adicionado ao sistema, mais o trabalho, w, realizado no sistema por sua vizinhança. $\Delta E = q + w$. (Seção 5.2)

energia livre (energia livre de Gibbs, G) Uma função de estado termodinâmico que fornece um critério para a mudança espontânea em termos de entalpia e entropia: $G = H - TS$. (Seção 19.5)

energia livre de Gibbs Função de estado termodinâmico que combina entalpia e entropia, na forma $G = H - TS$. Para uma mudança que ocorre à temperatura e pressão constantes, a variação na energia livre é $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (Seção 19.5)

energia livre padrão de formação (ΔG°_f) A variação na energia livre associada à formação de uma substância a partir de seus constituintes sob condições padrão. (Seção 19.5)

energia potencial A energia que um objeto possui como resultado de sua composição ou de sua posição em relação a outro objeto. (Seção 5.1)

energia reticular A energia necessária para separar completamente os íons em um sólido iônico. (Seção 8.2)

entalpia Uma quantidade definida pela relação $H = E + PV$; a variação de entalpia, ΔH, para uma reação que ocorre à pressão constante é o calor liberado ou absorvido na reação. $\Delta H = q_p$. (Seção 5.3)

entalpia de formação A variação de entalpia que acompanha a formação de uma substância a partir das formas mais estáveis de seus elementos componentes. (Seção 5.7)

entalpia de ligação A variação de entalpia, ΔH, necessária para quebrar uma dada ligação quando a substância está na fase gasosa. (Seção 8.8)

entalpia de reação A variação de entalpia associada a uma reação química. (Seção 5.4)

entalpia padrão de formação (ΔH°_f) A variação de entalpia que acompanha a formação de um mol de uma substância a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seu estado padrão. (Seção 5.7)

entropia Uma função termodinâmica associada ao número de diversos estados de energia ou arranjos espaciais equivalentes em que um sistema pode ser encontrado. É uma função do estado termodinâmico, o que significa que, uma vez que especificamos as condições para um sistema, isto é, a temperatura, a pressão e assim por diante, a entropia é definida. (Seção 19.2)

entropia molar padrão (S°) O valor da entropia para um mol de uma substância em seu estado normal. (Seção 19.4)

enzima Uma molécula de proteína que atua para catalisar reações bioquímicas específicas. (Seção 14.7)

equação de Arrhenius Uma equação que relaciona a constante de velocidade de uma reação com o fator de frequência, A, a energia de ativação, E_a, e a temperatura, T: $k = Ae^{-E_a/RT}$. Na forma logarítmica, escreve-se $\ln k = -E_a/RT + \ln A$. (Seção 14.5)

equação de Henderson–Hasselbalch A relação entre pH, pK_a e as concentrações de ácido e base conjugada em uma solução aquosa: $pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[ácido]}$. (Seção 17.2)

equação de Nernst Uma equação que relaciona a fem da célula, E, à fem padrão, E°, e ao quociente da reação, Q: $E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$. (Seção 20.6)

equação de van der Waals Uma equação de estado para gases não ideais que se baseia em adicionar correções à equação do gás ideal. Os termos de correção referem-se às forças intermoleculares de atração e aos volumes ocupados pelas próprias moléculas de gás. (Seção 10.9)

equação do gás ideal Uma equação de estado para gases, que incorpora a lei de Boyle, a lei de Charles e a hipótese de Avogadro na forma $PV = nRT$. (Seção 10.4)

equação iônica completa Uma equação química em que eletrólitos fortes dissolvidos (como compostos iônicos dissolvidos) são escritos como íons separados. (Seção 4.2)

equação iônica simplificada A equação química de uma reação de solução, em que os eletrólitos fortes solúveis são escritos como íons e os íons espectadores são omitidos. (Seção 4.2)

equação molecular Uma equação química em que a fórmula de cada substância é escrita sem levar em conta se é um eletrólito ou um não eletrólito. (Seção 4.2)

equação química A representação de uma reação química usando-se as fórmulas químicas de reagentes e produtos; uma equação química balanceada contém números iguais de átomos de cada elemento em ambos os lados da equação. (Seção 3.1)

equilíbrio dinâmico Um estado de equilíbrio em que processos opostos ocorrem com a mesma velocidade. (Seção 11.5)

equilíbrio heterogêneo O equilíbrio estabelecido entre substâncias em duas ou mais fases diferentes; por exemplo, entre um gás e um sólido ou entre um sólido e um líquido. (Seção 15.4)

equilíbrio homogêneo O equilíbrio estabelecido entre substâncias reagentes e produtos que estão na mesma fase. (Seção 15.4)

equilíbrio químico Um estado de equilíbrio dinâmico em que a velocidade de formação dos produtos de uma reação a partir dos reagentes é igual à velocidade de formação dos reagentes a partir dos produtos; em equilíbrio, as concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes. (Seção 4.1, Capítulo 15: Introdução)

escala Celsius Uma escala de temperatura em que a água congela a 0 ° e ferve a 100 ° ao nível do mar. (Seção 1.4)

escala Kelvin A escala de temperatura absoluta; a unidade SI para a temperatura é o kelvin. Zero na escala Kelvin corresponde a −273,15 °C. (Seção 1.4)

esfera de coordenação O íon metálico e seus ligantes circundantes. (Seção 23.2)

espectro A distribuição entre os vários comprimentos de onda da energia radiante emitida ou absorvida por um objeto. (Seção 6.3)

espectro contínuo Um espectro que tem radiação distribuída por todos os comprimentos de onda. (Seção 6.3)

espectro de absorção Um padrão de variação na quantidade de luz absorvida por uma amostra em função do comprimento de onda. (Seção 23.5)

espectro de linha Um espectro que apresenta emissão de radiação apenas em determinados comprimentos de onda. (Seção 6.3)

espectrômetro de massa Um instrumento usado para medir as massas precisas e as quantidades relativas

de íons atômicos e moleculares. (Seção 2.4)

estado de transição (complexo ativado) O arranjo específico de moléculas de reagente e produto no ponto de energia máxima da etapa determinante da velocidade de uma reação. (Seção 14.5)

estado excitado Estado de energia mais alta do que o estado fundamental. (Seção 6.3)

estado fundamental O estado de menor energia, ou o mais estável. (Seção 6.3)

estados de matéria As três formas que a matéria pode assumir: sólida, líquida e gasosa. (Seção 1.2)

estequiometria As relações entre as quantidades de reagentes e produtos envolvidos em reações químicas. (Capítulo 3: Introdução)

éster Um composto orgânico que possui um grupo OR ligado a uma carbonila; é o produto de uma reação entre um ácido carboxílico e um álcool. (Seção 24.4)

estereoisômeros Compostos que possuem a mesma fórmula e disposição de ligação, mas diferem nos arranjos espaciais dos átomos. (Seção 23.4)

estratosfera A região da atmosfera diretamente acima da troposfera. (Seção 18.1)

estrutura de banda A estrutura eletrônica de um sólido, que define as faixas de energia permitidas para os elétrons em um sólido. (Seção 12.7)

estrutura de corpo centrado Uma estrutura de cristal em que os pontos estruturais se situam no centro e nos vértices de cada célula unitária. (Seção 12.2)

estrutura de face centrada Uma estrutura cristalina em que os pontos estruturais estão localizados nas faces e nos vértices de cada célula unitária. (Seção 12.2)

estrutura de Lewis Uma representação da ligação covalente de uma molécula que é desenhada utilizando-se símbolos de Lewis. Pares de elétrons compartilhados são mostrados como linhas, e pares de elétrons não compartilhados são mostrados como pares de pontos. Somente os elétrons da camada de valência são mostrados. (Seção 8.3)

estrutura eletrônica O arranjo de elétrons em um átomo ou uma molécula. (Capítulo 6: Introdução)

estrutura primária A sequência de aminoácidos ao longo de uma cadeia de proteína. (Seção 24.7)

estrutura primitiva Uma estrutura cristalina em que os pontos estruturais estão localizados nos vértices de cada célula unitária. (Seção 12.2)

estrutura quaternária A estrutura de uma proteína que resulta do agrupamento de várias cadeias de proteínas em uma forma específica final. (Seção 24.7)

estrutura secundária A forma pela qual uma proteína é enrolada ou esticada. (Seção 24.7)

estrutura terciária A forma geral de uma grande proteína; especificamente, o modo como seções da proteína dobram-se sobre si mesmas ou entrelaçam-se. (Seção 24.7)

estruturas de ressonância (formas de ressonância) Estruturas individuais de Lewis nos casos em que duas ou mais estruturas de Lewis são descrições igualmente adequadas de uma única molécula. Nesses casos, tira-se a "média" das estruturas de ressonância para obter uma descrição mais precisa da molécula real. (Seção 8.6)

etapa determinante da velocidade A etapa elementar mais lenta em um mecanismo de reação. (Seção 14.6)

éter Um composto no qual dois grupos hidrocarbonetos estão ligados a um átomo de oxigênio. (Seção 24.4)

expressão da constante de equilíbrio A expressão que descreve a relação entre as concentrações (ou pressões parciais) das substâncias presentes em um sistema em equilíbrio. O numerador é obtido pela multiplicação das concentrações das substâncias no lado do produto da equação, cada qual elevada a uma potência igual a seu coeficiente na equação química. De modo similar, o denominador contém as concentrações das substâncias no lado do reagente na equação. (Seção 15.2)

fase líquida cristalina colestérica Um cristal líquido formado a partir de moléculas planas, em forma de disco, que se alinham por meio de um empilhamento de discos moleculares. (Seção 11.7)

fase líquida cristalina esmética Um cristal líquido em que as moléculas estão alinhadas ao longo de seus eixos longos e dispostas em camadas, com as extremidades das moléculas alinhadas. Existem vários tipos de fase esmética. (Seção 12.8)

fase líquida cristalina nemática Um cristal líquido em que as moléculas estão alinhadas na mesma direção geral, ao longo de seus eixos, mas em que as extremidades das moléculas não estão alinhadas. (Seção 11.7)

fator de conversão Uma razão que relaciona a mesma quantidade em dois sistemas de unidades e é usada para converter unidades de medida. (Seção 1.6)

fator de frequência (A) Um termo na equação de Arrhenius que está relacionado com a frequência de colisão e a probabilidade de que as colisões estejam favoravelmente orientadas para a reação. (Seção 14.5)

fem padrão, ou potencial padrão da célula ($E°$) A fem de uma célula quando todos os reagentes estão em condições padrão. (Seção 20.4)

ferrimagnetismo Uma forma de magnetismo em que os *spins* de elétrons desemparelhados em diferentes tipos de íon apontam em direções opostas, mas não se cancelam totalmente. (Seção 23.1)

ferromagnetismo Uma forma de magnetismo em que os *spins* de elétrons desemparelhados alinham-se em paralelo uns aos outros. (Seção 23.1)

fissão A separação de um grande núcleo em dois menores. (Seção 21.6)

fontes de energia renováveis Energia, como a solar, a eólica e a hidrelétrica, que deriva de fontes essencialmente inesgotáveis. (Seção 5.8)

força Um impulso ou uma tração. (Seção 5.1)

força dipolo–dipolo Uma força que se torna significativa quando moléculas polares entram em estreito contato entre si. A força é atrativa quando a extremidade positiva de uma molécula polar aproxima-se da extremidade negativa de outra. (Seção 11.2)

força eletromotriz (fem) Uma medida da força motriz, ou *pressão elétrica*, para a realização de uma reação eletroquímica. A força eletromotriz é medida em volts: 1 V = 1 J/C. Também chamada de potencial de célula. (Seção 20.4)

força íon–dipolo A força existente entre um íon e uma molécula polar neutra, que possui um momento de dipolo permanente. (Seção 11.2)

forças de dispersão Forças intermoleculares que resultam das atrações entre dipolos induzidos. Também chamadas forças de dispersão de London. (Seção 11.2)

forças intermoleculares Forças atrativas de curto alcance que atuam entre as partículas que compõem as unidades de uma substância líquida ou sólida. Essas mesmas forças também levam os gases a liquefazer ou solidificar a baixas temperaturas e altas pressões. (Capítulo 11: Introdução)

fórmula empírica Uma fórmula química que mostra os tipos de átomo e seus números relativos em uma substância com as menores razões possíveis de números inteiros. (Seção 2.6)

fórmula estrutural Uma fórmula que mostra não só o número e os tipos de átomo na molécula, mas também o arranjo (conexões) dos átomos. (Seção 2.6)

fórmula molecular Uma fórmula química que indica o número real de átomos de cada elemento em uma molécula de uma substância. (Seção 2.6)

fórmula química Uma notação que usa símbolos químicos com números subscritos para expressar as proporções relativas dos átomos dos diferentes elementos de uma substância. (Seção 2.6)

fosfolipídio Uma forma de molécula de lipídio que contém grupos fosfato carregados. (Seção 24.9)

fotodissociação A quebra de uma molécula em dois ou mais fragmentos neutros, como resultado da absorção de luz. (Seção 18.2)

fotoionização A remoção de um elétron de um átomo ou uma molécula por absorção de luz. (Seção 18.2)

fóton O menor incremento (um quantum) de energia radiante; um fóton de luz com frequência ν tem energia igual a $h\nu$. (Seção 6.2)

fotossíntese O processo que ocorre nas folhas de plantas, por meio do qual a energia da luz é utilizada para converter dióxido de carbono e água em hidratos de carbono e oxigênio. (Seção 23.3)

fração molar A razão entre quantidade de matéria (em mols) de um componente de uma mistura e a quantidade de matéria total de todos os componentes, abreviada como X, com um subscrito para identificar o componente. (Seção 10.6)

***fracking* (fraturamento hidráulico)** A prática pela qual água carregada de areia e outros materiais é bombeada sob alta pressão em formações rochosas, para liberar gás natural e outros derivados de petróleo. (Seção 18.4)

frequência O número de vezes por segundo que um comprimento de onda completo passa em dado ponto. (Seção 6.1)

função de estado A propriedade de um sistema determinada por seu estado ou condição e não pelo modo como se chegou a esse estado; seu valor é fixado quando temperatura, pressão, composição e forma física são especificadas. P, V, T, E e H são funções de estado. (Seção 5.2)

função de onda Descrição matemática de um estado de energia permitido (um orbital) para um elétron no modelo quântico do átomo; normalmente simbolizada pela letra grega ψ. (Seção 6.5)

função de probabilidade radial A probabilidade de um elétron ser encontrado a uma certa distância do núcleo. (Seção 6.6)

fusão A união de dois núcleos leves para formar um núcleo mais massivo. (Seção 21.6)

gás Matéria que não tem volume ou forma fixa; adapta-se ao volume e à forma de seu recipiente. (Seção 1.2)

gás ideal Um gás hipotético cuja pressão, volume e comportamento da temperatura são completamente descritos pela equação do gás ideal. (Seção 10.4)

gás natural Uma mistura natural de compostos de hidrocarbonetos gasosos compostos de hidrogênio e carbono. (Seção 5.8)

gases de efeito estufa Gases em uma atmosfera que absorvem e emitem radiação infravermelha (calor radiante), "aprisionando" calor na atmosfera. (Seção 18.2)

gases nobres Membros do grupo 8A na tabela periódica. (Seção 7.8)

geometria do domínio eletrônico O arranjo tridimensional dos domínios eletrônicos em torno de um átomo de acordo com o modelo VSEPR. (Seção 9.2)

geometria molecular O arranjo espacial dos átomos de uma molécula. (Seção 9.2)

glicogênio O nome genérico dado a um grupo de polissacarídeos de glicose que são sintetizados em mamíferos e usados para armazenar a energia dos carboidratos. (Seção 24.7)

glicose Um aldeído polidroxílico cuja fórmula é $CH_2OH(CHOH)_4CHO$; é o mais importante dos monossacarídeos. (Seção 24.8)

gray (Gy) A unidade SI para a dose de radiação correspondente à absorção de 1 J de energia por kg de material biológico; 1 Gy = 100 rads. (Seção 21.9)

grupo Elementos que estão na mesma coluna da tabela periódica; elementos no mesmo grupo ou família exibem semelhanças em seu comportamento químico. (Seção 2.5)

grupo alquila Um grupo formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano. (Seção 24.2)

grupo carbonila A ligação dupla C=O, um aspecto característico de vários grupos funcionais orgânicos, como cetonas e aldeídos. (Seção 24.4)

grupo funcional Um átomo ou grupo de átomos que confere propriedades químicas características a um composto orgânico. (Seção 24.1)

halogênios Membros do grupo 7A na tabela periódica. (Seção 7.8)

hibridização A mistura de diferentes tipos de orbitais atômicos para produzir um conjunto de orbitais híbridos equivalentes. (Seção 9.5)

hidratação Solvatação quando o solvente é a água. (Seção 13.1)

hidretos iônicos Compostos formados quando o hidrogênio reage com metais alcalinos e também terrosos mais pesados (Ca, Sr e Ba); esses compostos contêm o íon hidreto, H^-. (Seção 22.2)

hidretos metálicos Compostos formados quando o hidrogênio reage com os metais de transição; esses compostos contêm o íon hidreto, H^-. (Seção 22.2)

hidretos moleculares Compostos formados quando o hidrogênio reage com não metais e metaloides. (Seção 22.2)

hidrocarbonetos Compostos formados apenas por carbono e hidrogênio. (Seção 2.9)

hidrocarbonetos aromáticos Compostos de hidrocarbonetos que têm um arranjo plano, cíclico, de átomos de carbono ligados por ligações σ e ligações π deslocalizadas. (Seção 24.2)

hidrofílico Atraído pela água. O termo é frequentemente utilizado para descrever um tipo de coloide. (Seção 13.6)

hidrofóbico Repelente de água. O termo é frequentemente utilizado para descrever um tipo de coloide. (Seção 13.6)

hidrólise Uma reação com água. Quando um cátion ou ânion reage com água, muda o pH. (Seções 16.9 e 24.4)

hipótese Uma tentativa de explicar uma série de observações ou uma lei natural. (Seção 1.3)

hipótese de Avogadro Afirmação segundo a qual volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão apresentam o mesmo número de moléculas. (Seção 10.3)

indicador Uma substância adicionada a uma solução que muda de cor quando o soluto adicionado reage com todo o soluto presente na solução. O tipo mais comum é um indicador ácido-base cuja cor se altera em função do pH. (Seção 4.6)

inter-halogênios Compostos formados entre dois elementos halogênios diferentes, como IBr e BrF_3. (Seção 22.4)

intermediário Uma substância formada em uma etapa elementar de um mecanismo de múltiplas etapas e consumida em outra; não é nem um reagente nem um produto final da reação geral. (Seção 14.6)

íon Um átomo, ou um grupo de átomos, eletricamente carregado (íon poliatômico); íons podem ter carga positiva ou negativa, dependendo de elétrons serem perdidos (positiva) ou ganhos (negativa) pelos átomos. (Seção 2.7)

íon complexo (complexo) Um agrupamento de um íon metálico e as bases de Lewis (ligantes) ligadas a ele. (Seção 17.5)

íon hidreto Um íon formado pela adição de um elétron a um átomo de hidrogênio, H^-. (Seção 7.7)

íon hidrônio (H_3O^+) A forma predominante do próton em solução aquosa. (Seção 16.2)

íon poliatômico Um grupo eletricamente carregado de dois ou mais átomos. (Seção 2.7)

íons espectadores Íons que passam por uma reação sem se alterar e que aparecem em ambos os lados da equação iônica completa. (Seção 4.2)

isolantes Materiais que não conduzem eletricidade. (Seção 12.7)

isomeria óptica Uma forma de isomeria em que as duas formas de um composto (estereoisômeros) são imagens especulares não superponíveis. (Seção 23.4)

isomerismo geométrico Uma forma de isomeria em que os compostos com o mesmo número e tipo de átomos e as mesmas ligações químicas apresentam diferentes arranjos espaciais desses átomos e ligações. (Seções 23.4 e 24.4)

isômeros Compostos cujas moléculas têm a mesma composição geral, mas diferentes estruturas. (Seções 2.9 e 23.4)

isômeros de esfera de coordenação Isômeros estruturais de compostos de coordenação que diferem nos ligantes dentro da esfera de coordenação. (Seção 23.4)

isômeros de ligação Isômeros estruturais de compostos de coordenação em que um ligante difere em seu modo de coordenação a um íon metálico. (Seção 23.4)

isômeros estruturais Compostos que têm a mesma fórmula, mas diferem nos arranjos de ligação dos átomos. (Seções 23.4 e 24.2)

isótopos Átomos do mesmo elemento que têm números diferentes de nêutrons e, portanto, têm massas diferentes. (Seção 2.3)

joule (J) A unidade SI de energia, $1\ kg \cdot m^2/s^2$. Uma unidade relacionada é a caloria: 4,184 J = 1 cal. (Seção 5.1)

lâmina beta Uma forma estrutural de proteína em que duas fitas de aminoácidos são ligadas ao hidrogênio em conjunto com uma configuração em forma de zíper. (Seção 24.7)

lei científica Uma declaração verbal concisa ou uma equação matemática que resume uma ampla gama de observações e experiências. (Seção 1.3)

lei da composição constante Lei segundo a qual a composição elementar de um composto puro é sempre a mesma, independentemente de sua fonte, também chamada de **lei das proporções definidas**. (Seção 1.2)

lei das proporções definidas Lei segundo a qual a composição elementar de uma substância pura é sempre a mesma, independentemente de sua fonte; também chamada de **lei da composição constante**. (Seção 1.2)

lei de ação das massas As regras pelas quais a constante de equilíbrio é expressa em termos das concentrações de reagentes e produtos, em acordo com a equação química balanceada para a reação. (Seção 15.2)

lei de Avogadro Afirmação segundo a qual o volume de um gás mantido sob temperatura e pressão constantes é diretamente proporcional à quantidade de matéria de gás. (Seção 10.3)

lei de Beer A luz absorvida por uma substância (A) é igual ao produto de seu coeficiente de absortividade molar (a), o comprimento do percurso pelo qual a luz passa (b) e a concentração em quantidade de matéria da substância (c): $A = abc$. (Seção 14.2)

lei de Boyle Uma lei segundo a qual, a uma temperatura constante, o produto do volume e a pressão de determinada quantidade de gás são constantes. (Seção 10.3)

lei de Charles Lei segundo a qual, sob pressão constante, o volume de uma dada quantidade de gás é proporcional à temperatura absoluta. (Seção 10.3)

lei de Dalton das pressões parciais A lei segundo a qual a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões que cada gás exerceria se estivesse presente isoladamente. (Seção 10.6)

lei de Graham Lei segundo a qual a taxa de efusão (ou difusão) de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molecular. (Seção 10.8)

lei de Henry Lei segundo a qual a concentração de um gás em uma solução, S_g, é proporcional à pressão do gás sobre a solução: $S_g = kP_g$. (Seção 13.3)

lei de Hess O calor desenvolvido em um dado processo pode ser expresso como a soma dos calores de vários processos que, quando somados, resultam no processo de interesse. (Seção 5.6)

lei de Raoult Lei segundo a qual a pressão parcial de um solvente sobre uma solução, $P_{solução}$, é dada pela pressão de vapor do solvente puro, $P°_{solvente}$, vezes a fração molar de solvente na solução, $X_{solvente}$: $P_{solução} = X_{solvente}P°_{solvente}$. (Seção 13.5)

lei de velocidade Uma equação que relaciona a velocidade de reação às concentrações de reagentes (e, por vezes, também de produtos). (Seção 14.3)

levorrotatória, ou meramente levo ou l Termo usado para indicar uma molécula quiral que gira o plano de polarização da luz plano-polarizada para a esquerda (anti-horário). (Seção 23.4)

liga Uma substância que tem as propriedades características de um metal e contém mais de um elemento. Muitas vezes, há um componente metálico principal, com outros elementos presentes em quantidades menores. Ligas podem ser homogêneas ou heterogêneas. (Seção 12.3)

liga de solução Uma liga homogênea em que dois ou mais elementos são distribuídos aleatória e uniformemente por todo o sólido. (Seção 12.3)

liga de substituição Uma liga homogênea (solução) em que átomos de diferentes elementos ocupam aleatoriamente locais na estrutura. (Seção 23.6)

liga heterogênea Uma liga em que os componentes não são distribuídos de forma uniforme; em vez disso, duas ou mais fases distintas com composições características estão presentes. (Seção 12.3)

liga intersticial Uma liga em que átomos menores se encaixam nos espaços entre átomos maiores. Os átomos maiores são elementos metálicos enquanto os átomos menores são elementos tipicamente não metálicos. (Seção 12.3)

ligação covalente apolar Uma ligação covalente em que os elétrons são igualmente compartilhados. (Seção 8.4)

ligação covalente polar Uma ligação covalente em que os elétrons não são compartilhados igualmente. (Seção 8.4)

ligação covalente Uma ligação formada entre dois ou mais átomos de um compartilhamento de elétrons. (Seção 8.1)

ligação de hidrogênio Uma ligação que resulta das atrações intermoleculares entre moléculas que contêm hidrogênio ligado a um elemento eletronegativo. Os exemplos mais importantes envolvem OH, NH e HF. (Seção 11.2)

ligação dupla Uma ligação covalente que envolve dois pares de elétrons. (Seção 8.3)

ligação iônica Uma ligação entre íons de cargas opostas. Os íons se formam a partir dos átomos por transferência de um ou mais elétrons. (Seção 8.1)

ligação metálica Ligação, geralmente em sólidos metálicos, em que os elétrons ligantes são relativamente livres para se moverem por toda a estrutura tridimensional. (Seção 8.1)

ligação peptídica Uma ligação formada entre dois aminoácidos. (Seção 24.7)

ligação pi (π) Uma ligação covalente na qual a densidade eletrônica está concentrada acima e abaixo do eixo internuclear. (Seção 9.6)

ligação química Uma força atrativa intensa que existe entre os átomos de uma molécula. (Seção 8.1)

ligação sigma (σ) Uma ligação covalente em que a densidade eletrônica concentra-se ao longo do eixo internuclear. (Seção 9.6)

ligação simples Uma ligação covalente que envolve um par de elétrons. (Seção 8.3)

ligação tripla Uma ligação covalente que envolve três pares de elétrons. (Seção 8.3)

ligante Um íon ou molécula que se coordena a um átomo de metal ou a um íon metálico para formar um complexo. (Seção 23.2)

ligante bidentado Um ligante em que dois átomos de coordenação estão ligados a um metal. (Seção 23.3)

ligante monodentado Um ligante que se liga ao íon metálico por meio de um único átomo doador. Ocupa uma posição na esfera de coordenação. (Seção 23.3)

ligante polidentado Um ligante em que dois ou mais átomos doadores podem se coordenar ao mesmo íon metálico. (Seção 23.3)

lipídio Uma molécula apolar derivada de glicerol e ácidos graxos utilizada por organismos para armazenamento de energia a longo prazo. (Seção 24.9)

líquido Matéria que tem um volume distinto, mas não uma forma específica. (Seção 1.2)

líquidos imiscíveis Líquidos que não se dissolvem um no outro de maneira significativa. (Seção 13.3)

líquidos miscíveis Líquidos que se misturam em todas as proporções. (Seção 13.3)

massa Uma medida da quantidade de material em um objeto. Mede a resistência de um objeto para ser movido. Em unidades SI, a massa é medida em kg. (Seção 1.4)

massa atômica A massa média dos átomos de um elemento em unidades de massa atômica (*uma*); numericamente igual à massa em gramas de um mol do elemento. (Seção 2.4)

massa crítica A quantidade de material físsil necessária para manter uma reação nuclear em cadeia. (Seção 21.7)

massa molar A massa de um mol de uma substância em gramas; é numericamente igual à massa molecular em unidades de massa atômica. (Seção 3.4)

massa molecular A massa da coleção de átomos representados por uma fórmula química. Por exemplo, o peso da fórmula de NO_2 (46,0 *uma*) é a soma das massas de um átomo de nitrogênio e dois átomos de oxigênio. (Seção 3.3)

massa supercrítica Uma quantidade de material físsil maior do que a massa crítica. (Seção 21.7)

matéria Tudo que ocupa espaço e tem massa; o material físico do universo. (Seção 1.1)

mecanismo de reação Um retrato detalhado, ou modelo, de como a reação ocorre; isto é, a ordem em que ligações são quebradas e formadas e as alterações nas posições relativas dos átomos à medida que a reação prossegue. (Seção 14.6)

meia-vida O tempo necessário para a concentração de uma substância reagente cair à metade de seu valor inicial; o tempo necessário à deterioração da metade de uma amostra de determinado radioisótopo. (Seções 14.4 e 21.4)

metais alcalinos Membros do grupo 1A da tabela periódica. (Seção 7.7)

metais alcalinos terrosos Membros do grupo 2A da tabela periódica. (Seção 7.7)

metais do bloco *f* Elementos lantanídeos e actinídeos em que os orbitais *4f* ou *5f* estão parcialmente ocupados. (Seção 6.9)

metaloides Elementos que se encontram ao longo da linha diagonal que separa os metais dos não metais na tabela periódica; as propriedades dos metaloides são intermediárias entre as de metais e não metais. (Seção 2.5)

metalurgia A ciência da extração de metais a partir de fontes naturais por meio de uma combinação de processos físicos e químicos. Também está relacionada com as propriedades e as estruturas de metais e ligas. (Seção 23.1)

método científico O processo geral de avanço do conhecimento científico, fazendo-se observações experimen-

tas e formulando-se hipóteses, teorias e leis. (Seção 1.3)

microestado O estado de um sistema em determinado instante; uma das muitas formas energeticamente equivalentes que são possíveis para organizar os componentes de um sistema com o propósito de alcançar determinado estado. (Seção 19.3)

mineral Uma substância sólida, inorgânica, que ocorre na natureza, como o carbonato de cálcio, que ocorre como calcita. (Seção 23.1)

mistura Uma combinação de duas ou mais substâncias em que cada substância mantém sua própria identidade química. (Seção 1.2)

mistura racêmica Uma mistura de quantidades iguais das formas dextrorrotatórias e levorrotatórias de uma molécula quiral. Uma mistura racêmica não vai girar o plano de luz polarizada. (Seção 23.4)

modelo de chave e fechadura Um modelo de ação enzimática em que a molécula do substrato é retratada como que se encaixando perfeitamente no sítio ativo na enzima. Supõe-se que, ao se ligar ao sítio ativo, o substrato seja de alguma forma ativado para a reação. (Seção 14.7)

modelo de colisão Um modelo de velocidades de reação baseado na ideia de que as moléculas devem colidir para reagir; explica os fatores que influenciam as velocidades de reação em termos de frequência de colisões, número de colisões com energias superiores à energia de ativação e probabilidade de as colisões ocorrerem com orientações adequadas. (Seção 14.5)

modelo de repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR) Um modelo que explica os arranjos geométricos de pares de elétrons compartilhados e não compartilhados ao redor de um átomo central em termos de repulsão entre os pares de elétrons. (Seção 9.2)

modelo do mar de elétrons Um modelo do comportamento de elétrons em metais. (Seção 12.4)

modelo nuclear Modelo do átomo com um núcleo que contém prótons e nêutrons e com elétrons no espaço fora do núcleo. (Seção 2.2)

mol Uma compilação do número de Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$) de objetos; por exemplo, um mol de H_2O é $6{,}022 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O. (Seção 3.4)

molalidade A concentração de uma solução expressa como quantidade de matéria de soluto por quilograma de solvente; abreviada como *m*. (Seção 13.4)

molécula Uma combinação química de dois ou mais átomos. (Seções 1.1 e 2.6)

molécula diatômica Uma molécula composta por apenas dois átomos. (Seção 2.6)

molécula polar Uma molécula que possui um momento de dipolo diferente de zero. (Seção 8.4)

molecularidade O número de moléculas que participam como reagentes em uma reação elementar. (Seção 14.6)

momento O produto da massa, *m*, e da velocidade, *v*, de um objeto. (Seção 6.4)

momento de dipolo Uma medida da separação e magnitude das cargas positivas e negativas em moléculas polares. (Seção 8.4)

monômeros Moléculas com massas moleculares baixas, que podem ser unidas (polimerizadas) para formar um polímero. (Seção 12.8)

monossacarídeo Um açúcar simples, que mais comumente tem seis átomos de carbono. A união de unidades de monossacarídeos por reações de condensação resulta na formação de polissacarídeos. (Seção 24.8)

movimento rotacional O movimento de uma molécula como o giro de um pião. (Seção 19.3)

movimento translacional Movimento em que uma molécula inteira se move em uma direção definida. (Seção 19.3)

movimento vibracional Movimento dos átomos dentro de uma molécula em que eles se movem periodicamente em atração e em repulsão mútuas. (Seção 19.3)

mudança de fase A conversão de uma substância de um estado da matéria para outro. As mudanças de fase que consideramos são fusão e congelamento (sólido $\rightleftharpoons$ líquido), sublimação e deposição, e vaporização e condensação (líquido $\rightleftharpoons$ gás). (Seção 11.4)

mudanças de estado Transformações da matéria de um estado para outro diferente, por exemplo, de um gás para um líquido. (Seção 1.3)

mudanças físicas Mudanças (como a mudança de fase) que ocorrem sem nenhuma mudança na composição química. (Seção 1.3)

mudanças químicas Processos em que uma ou mais substâncias são convertidas em outras substâncias; também conhecidos como reações químicas. (Seção 1.3)

nanomaterial Um sólido cujas dimensões variam de 1 a 100 nm e cujas propriedades diferem das de um material microscópico com a mesma composição. (Seção 12.1)

não eletrólito Uma substância que não ioniza em água e, consequentemente, produz uma solução que não conduz eletricidade. (Seção 4.1)

nêutron Uma partícula eletricamente neutra encontrada no núcleo de um átomo; tem aproximadamente a mesma massa de um próton. (Seção 2.3)

nó Pontos em um átomo em que a densidade eletrônica é igual a zero. Por exemplo, o nó em um orbital 2*s* é uma superfície esférica. (Seção 6.6)

nomenclatura química As regras usadas para nomear substâncias. (Seção 2.8)

núcleo A porção muito pequena, muito densa e de carga positiva de um átomo; é composto de prótons e nêutrons. (Seção 2.2)

núcleon Uma partícula encontrada no núcleo de um átomo. (Seção 21.1)

nucleotídeos Compostos formados por uma molécula de ácido fosfórico, uma molécula de açúcar e uma base orgânica nitrogenada. Nucleotídeos formam polímeros lineares chamados de DNA e RNA, que estão envolvidos na síntese de proteínas e na reprodução de células. (Seção 24.10)

número atômico O número de prótons no núcleo de um átomo de um elemento. (Seção 2.3)

número de Avogadro (N_A) O número de átomos ^{12}C existentes em exatamente 12 g de ^{12}C; igual a $6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$. (Seção 3.4)

número de coordenação O número de átomos adjacentes aos quais um átomo está diretamente ligado. Em um complexo, o número de coordenação do íon metálico é o número de

átomos doadores aos quais está ligado. (Seções 12.3? e 24.2)

número de massa A soma do número de prótons e nêutrons no núcleo de um átomo em particular. (Seção 2.3)

número de oxidação (estado de oxidação) Um número inteiro positivo ou negativo atribuído a um elemento em uma molécula ou íon, com base em um conjunto de regras formais; em algum grau, reflete o caráter positivo ou negativo desse átomo. (Seção 4.4)

número quântico magnético de *spin* (m_s) Um número quântico associado ao *spin* dos elétrons, pode assumir valores de $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. (Seção 6.7)

números mágicos Números de prótons e nêutrons que resultam em núcleos muito estáveis. (Seção 21.2)

ondas de matéria O termo usado para descrever as características de onda de uma partícula em movimento. (Seção 6.4)

opticamente ativo A capacidade de girar o plano da luz polarizada. (Seção 23.4)

orbitais de valência Orbitais que contêm os elétrons da camada mais externa de um átomo. (Capítulo 7: Introdução)

orbital Um estado permitido de energia de um elétron no modelo quântico do átomo; o termo *orbital* também é usado para descrever a distribuição espacial do elétron. Um orbital é definido pelos valores de três números quânticos: *n*, *l* e m_l. (Seção 6.5)

orbital híbrido Um orbital que resulta da mistura de diferentes tipos de orbitais atômicos no mesmo átomo. Por exemplo, uma hibridização sp^3 resulta da mistura, ou hibridização, de um orbital *s* e três orbitais *p*. (Seção 9.5)

orbital molecular (OM) Um estado permitido para um elétron em uma molécula. De acordo com a teoria do orbital molecular, um orbital molecular é inteiramente análogo a um orbital atômico, que é um estado permitido para um elétron em um átomo. A maioria dos orbitais moleculares ligantes pode ser classificada como σ ou π, dependendo da disposição da densidade eletrônica em relação ao eixo internuclear. (Seção 9.7)

orbital molecular antiligante Um orbital molecular em que a densidade eletrônica se concentra fora da região entre os dois núcleos dos átomos ligados. Tais orbitais, designados σ^* ou π^*, são menos estáveis (de maior energia) do que os orbitais moleculares ligantes. (Seção 9.7)

orbital molecular ligante Um orbital molecular em que a densidade eletrônica se concentra na região internuclear. A energia de um orbital molecular ligante é menor do que a energia de cada orbital atômico do qual ele se forma. (Seção 9.7)

orbital molecular pi (π) Um orbital molecular que concentra a densidade eletrônica em lados opostos de uma linha imaginária que passa através dos núcleos. (Seção 9.8)

orbital molecular sigma (σ) Um orbital molecular que centraliza a densidade eletrônica sobre uma linha imaginária que passa por dois núcleos. (Seção 9.7)

ordem da reação A potência à qual a concentração de um reagente é aumentada em uma lei de velocidade. (Seção 14.3)

ordem de ligação O número de pares de elétrons ligantes compartilhados entre dois átomos menos o número de pares de elétrons antiligantes: ordem de ligação = (número de elétrons ligantes − número de elétrons antiligantes)/2. (Seção 9.7)

ordem geral de reação A soma das ordens de reação de todos os reagentes que aparecem na equação da velocidade quando a velocidade pode ser expressa como = $k[A]^a[B]^b$ ... (Seção 14.3)

osmose O movimento do solvente através de uma membrana semipermeável em direção à solução com a maior concentração de soluto. (Seção 13.5)

osmose reversa O processo pelo qual moléculas de água se movem sob alta pressão através de uma membrana semipermeável, da solução mais concentrada para a menos concentrada. (Seção 18.4)

oxiácido Um composto em que um ou mais grupos OH, e possivelmente átomos adicionais de oxigênio, são ligados a um átomo central. (Seção 16.10)

oxiânion Um ânion poliatômico que contém um ou mais átomos de oxigênio. (Seção 2.8)

oxidação Um processo em que uma substância perde um ou mais elétrons. (Seção 4.4)

óxido ácido (anidrido ácido) Um óxido que reage com uma base para formar um sal ou com água para formar um ácido. (Seção 22.5)

óxido básico (anidrido básico) Um óxido que reage com água para formar uma base ou com um ácido para formar um sal e água. (Seção 22.5)

óxidos e hidróxidos anfotéricos Óxidos e hidróxidos que são pouco solúveis em água, mas que se dissolvem em soluções ácidas ou básicas. (Seção 17.5)

ozônio Nome dado ao O_3, um alótropo do oxigênio. (Seção 7.8)

par ácido–base conjugado Um ácido e uma base, como H_2O e OH^-, que diferem apenas quanto à presença ou à ausência de um próton. (Seção 16.2)

par ligante Em uma estrutura de Lewis, um par de elétrons que é compartilhado por dois átomos. (Seção 9.2)

par não ligante Em uma estrutura de Lewis, um par de elétrons completamente designados a um átomo; também chamado de par solitário. (Seção 9.2)

paramagnetismo Propriedade que uma substância possuirá se tiver um ou mais elétrons desemparelhados. Uma substância paramagnética é atraída por um campo magnético. (Seção 9.8)

partes por bilhão (ppb) A concentração de uma solução em gramas de soluto por 10^9 (bilhões) gramas de solução; equivale a microgramas de soluto por litro de solução para soluções aquosas. (Seção 13.4)

partes por milhão (ppm) A concentração de uma solução em gramas de soluto por 10^6 (milhões) gramas de solução; equivale a miligramas de soluto por litro de solução de soluções aquosas. (Seção 13.4)

partículas alfa Partículas que são idênticas aos núcleos de hélio-4, que consistem em dois prótons e dois nêutrons, símbolo ^4_2He ou $^4_2\alpha$. (Seção 21.1)

partículas beta Elétrons de alta velocidade emitidos do núcleo, símbolo $^0_{-1}e$ ou β^-. (Seção 21.1)

partículas subatômicas Partículas como prótons, nêutrons e elétrons que são menores do que um átomo. (Seção 2.2)

pascal (Pa) A unidade SI de pressão: 1 Pa = 1 N/m^2. (Seção 10.2)

percentual de ionização A percentagem de uma substância que sofre ionização quando dissolvida em água. O termo aplica-se a soluções de ácidos e bases fracos. (Seção 16.6)

percentual em massa O número de gramas de soluto em cada 100 g de solução. (Seção 13.4)

perda de massa A diferença entre a massa de um núcleo e as massas totais de cada núcleon nele contido. (Seção 21.6)

período A linha horizontal de elementos na tabela periódica. (Seção 2.5)

peso molecular (massa molecular) A massa da compilação de átomos representados pela fórmula química para uma molécula. (Seção 3.3)

petróleo Um líquido combustível natural composto de centenas de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. (Seção 5.8)

pH O logaritmo negativo na base 10 da concentração em solução aquosa de íons de hidrogênio. $pH = -\log[H^+]$. (Seção 16.4)

pirometalurgia Um processo em que o calor converte um mineral presente em um minério de uma forma química a outra e, eventualmente, ao metal livre. (Seção 23.2)

plástico Um material que pode ser moldado em formas específicas por aplicação de calor e pressão. (Seção 12.8)

plástico termoestável Um plástico que, uma vez formado em determinado molde, não é facilmente remodelado pela aplicação de calor e pressão. (Seção 12.8)

polaridade de ligação Uma medida do grau de desigualdade no compartilhamento de elétrons entre dois átomos de uma ligação química. (Seção 8.4)

polarizabilidade A facilidade com que a nuvem eletrônica de um átomo ou uma molécula é distorcida por uma influência externa, desse modo induzindo um momento de dipolo. (Seção 11.2)

polimerização por adição A polimerização que ocorre por meio do acoplamento de monômeros entre si, sem a formação de nenhum outro produto na reação. (Seção 12.8)

polimerização por condensação A polimerização em que as moléculas são unidas por meio de reações de condensação. (Seção 12.8)

polímero Uma molécula grande de massa molecular elevada, formada pela união, ou polimerização, de um grande número de moléculas de massa molecular mais baixa. Cada molécula que forma o polímero é chamada de monômero. (Seções 12.1 e 12.8)

polipeptídeo Um polímero de aminoácidos que possui massa molecular inferior a 10.000. (Seção 24.7)

polissacarídeo Uma substância composta de muitas unidades de monossacarídeos unidos. (Seção 24.8)

ponto de ebulição normal O ponto de ebulição à pressão de 1 atm. (Seção 11.5)

ponto de equivalência O ponto em uma titulação no qual o soluto adicionado reage completamente com o soluto presente na solução. (Seção 4.6)

ponto de fusão normal O ponto de fusão à pressão de 1 atm. (Seção 11.6)

ponto triplo A temperatura em que as fases sólida, líquida e gasosa coexistem em equilíbrio. (Seção 11.6)

pontos da rede cristalina Pontos em um cristal em que todos eles apresentam ambientes idênticos. (Seção 12.2)

porfirina Um complexo derivado da molécula porfina. (Seção 23.3)

pósitron Uma partícula com a mesma massa de um elétron, mas com carga positiva, $^{0}_{+1}e$ ou β^+. (Seção 21.1)

potencial de célula A diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo de uma célula eletroquímica; medida em volts: 1 V = 1 J/C. Também chamado de força eletromotriz. (Seção 20.4)

potencial padrão de redução ($E°_{red}$) O potencial de uma semirreação de redução sob condições padrão, medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Um potencial padrão de redução é também chamado de potencial padrão de eletrodo. (Seção 20.4)

precipitado Uma substância insolúvel que se forma em uma solução e separa-se dela. (Seção 4.2)

precisão O grau de concordância entre as várias medições de uma mesma quantidade; a reprodutibilidade de uma medição. (Seção 1.5)

pressão Uma medida da força exercida sobre uma unidade de área. Em química, a pressão costuma ser expressa em unidades de atmosferas (atm) ou torr: 760 torr = 1 atm; em unidades SI, a pressão é expressa em pascal (Pa). (Seção 10.2)

pressão atmosférica normal Definida como 760 torr ou, em unidades SI, 101,325 kPa. (Seção 10.2)

pressão crítica A pressão à qual um gás sob temperatura crítica é convertido a um estado líquido. (Seção 11.4)

pressão de vapor A pressão exercida por um vapor em equilíbrio com sua fase líquida ou sólida. (Seção 11.5)

pressão osmótica A pressão que deve ser aplicada a uma solução para cessar a osmose do solvente puro na solução. (Seção 13.5)

pressão parcial A pressão exercida por determinado gás em uma mistura. (Seção 10.6)

primeira lei da termodinâmica Uma afirmação segundo a qual a energia é conservada em todo processo. Uma forma de expressar a lei é que a variação na energia interna, ΔE, de um sistema em qualquer processo é igual ao calor, q, adicionado ao sistema, mais o trabalho, w, realizado no sistema por sua vizinhança: $\Delta E = q + w$. (Seção 5.2)

princípio da incerteza Um princípio segundo o qual há uma incerteza inerente sobre a precisão com que podemos, simultaneamente, especificar a posição e o momento de uma partícula. Essa incerteza é significativa apenas para partículas de massa extremamente pequena, como os elétrons. (Seção 6.4)

princípio de exclusão de Pauli Uma regra segundo a qual dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos quatro números quânticos (n, l, m_l e m_s). Como reflexo desse princípio, não pode haver mais de dois elétrons em qualquer orbital atômico. (Seção 6.7)

princípio de Le Châtelier Um princípio segundo o qual, quando perturbamos um sistema em equilíbrio químico, as concentrações relativas de reagentes e produtos deslocam-se de modo a desfazer parcialmente os efeitos do distúrbio. (Seção 15.7)

processo de Haber O sistema catalisador e as condições de temperatura e pressão desenvolvidos por Fritz Haber e seus colegas para a obtenção de NH_3 a partir de H_2 e N_2. (Seção 15.2)

processo de Ostwald Um processo industrial usado para produzir ácido nítrico a partir da amônia. NH_3 é oxidado cataliticamente por O_2 para formar NO; NO no ar é oxidado a NO_2; HNO_3 é formado em uma reação de desproporcionamento, quando NO_2 é dissolvido em água. (Seção 22.7)

processo endotérmico Um processo em que um sistema absorve o calor de sua vizinhança. (Seção 5.2)

processo espontâneo Um processo capaz de prosseguir em determinada direção, conforme escrito ou descrito, sem ter de ser impelido por uma fonte externa de energia. Um processo pode ser espontâneo, embora muito lento. (Seção 19.1)

processo exotérmico Processo em que um sistema libera calor para sua vizinhança. (Seção 5.2)

processo irreversível Um processo que não pode ser revertido para restaurar tanto o sistema quanto sua vizinhança a seus estados originais. Todo processo espontâneo é irreversível. (Seção 19.1)

processo isotérmico Aquele que ocorre sob temperatura constante. (Seção 19.1)

processo reversível Um processo que pode ir e vir entre estados ao longo de exatamente o mesmo caminho; um sistema em equilíbrio é reversível se o equilíbrio puder ser deslocado por uma modificação infinitesimal de uma variável, como a temperatura. (Seção 19.1)

produto Uma substância produzida em uma reação química; aparece à direita da seta em uma equação química. (Seção 3.1)

propriedade Uma característica que confere a uma amostra de matéria sua identidade única. (Seção 1.1)

propriedade coligativa A propriedade de um solvente (redução do vapor de pressão e do ponto de congelamento, elevação do ponto de ebulição, pressão osmótica), que depende da concentração total de partículas de soluto presentes. (Seção 13.5)

propriedade extensiva Uma propriedade que depende da quantidade de material analisado; por exemplo, massa ou volume. (Seção 1.3)

propriedade intensiva Uma propriedade que independe da quantidade de material analisado; por exemplo, densidade. (Seção 1.3)

propriedades físicas Propriedades que podem ser medidas sem alterar a composição de uma substância; por exemplo, a cor e o ponto de congelamento. (Seção 1.3)

propriedades químicas Propriedades que descrevem a composição de uma substância e sua reatividade; a forma como a substância reage ou se transforma em outras substâncias. (Seção 1.3)

proteção catódica Um meio de proteger um metal contra corrosão, tornando-o o cátodo de uma célula voltaica. Isso ocorre ligando-se um metal mais facilmente oxidável, que serve como um ânodo, ao metal a ser protegido. (Seção 20.8)

proteína Um biopolímero formado de aminoácidos. (Seção 24.7)

prótio O isótopo mais comum do hidrogênio. (Seção 22.2)

próton Uma partícula subatômica de carga positiva encontrada no núcleo de um átomo. (Seção 2.3)

quantum O menor incremento de energia radiante que pode ser absorvida ou emitida; a grandeza da energia radiante é $h\nu$. (Seção 6.2)

química A disciplina científica que estuda a composição, as propriedades e as transformações da matéria. (Capítulo 1: Introdução)

química orgânica O estudo de compostos que contêm carbono e tipicamente ligações carbono—carbono. (Seção 2.9; Capítulo 24: Introdução)

química verde Química que promove a concepção e a aplicação de produtos e processos químicos que são compatíveis com a saúde humana e que preserva o meio ambiente. (Seção 18.5)

quiral Um termo que descreve uma molécula ou um íon que não é sobreponível com sua imagem especular. (Seções 23.4 e 24.5)

quociente de reação (Q) O valor que é obtido quando as concentrações de reagentes e produtos são inseridas na expressão de equilíbrio. Se as concentrações são as do equilíbrio, $Q = K$; caso contrário, $Q \neq K$. (Seção 15.6)

rad Uma medida da energia absorvida da radiação por tecido ou outro material biológico; 1 rad = transferência de 1×10^{-2} J de energia por quilograma de material. (Seção 21.9)

radiação eletromagnética (energia radiante) Uma forma de energia que tem características de onda e que se propaga através de um vácuo na velocidade característica de $3{,}00 \times 10^8$ m/s. (Seção 6.1)

radiação gama Radiação eletromagnética de alta velocidade que emana do núcleo de um átomo radioativo. (Seção 21.1)

radiação ionizante Radiação que tem energia suficiente para remover um elétron de uma molécula, desse modo ionizando-a. (Seção 21.9)

radiação não ionizante Radiação que não tem energia suficiente para remover um elétron de uma molécula. (Seção 21.9)

radical livre Uma substância com um ou mais elétrons desemparelhados. (Seção 21.9)

radioativo Possuindo **radioatividade**, a desintegração espontânea de um núcleo atômico instável acompanhada de emissão de radiação. (Seção 2.2; Capítulo 21: Introdução)

radioisótopo Um isótopo que é radioativo; isto é, ele passa por mudanças nucleares com emissões de radiação. (Seção 21.1)

radiomarcadores Um radioisótopo que pode ser usado para rastrear a trajetória de um elemento em um sistema químico. (Seção 21.5)

radionuclídeo Um nuclídeo radioativo. (Seção 21.1)

raio atômico ligante O raio de um átomo definido pelas distâncias que o separam de outros átomos aos quais está ligado quimicamente. (Seção 7.3)

raio atômico Uma estimativa do tamanho de um átomo. Veja raio atômico ligante. (Seção 7.3)

raios catódicos Fluxos de elétrons que são produzidos quando uma alta tensão é aplicada aos eletrodos em um tubo evacuado. (Seção 2.2)

reação bimolecular Uma reação elementar que envolve duas moléculas. (Seção 14.6)

reação de adição Uma reação em que um reagente se soma aos dois átomos de carbono de uma ligação múltipla carbono-carbono. (Seção 24.3)

reação de combinação Uma reação química em que duas ou mais substâncias se combinam para formar um único produto. (Seção 3.2)

reação de combustão Uma reação química que transcorre com a evolução do calor e geralmente também uma chama; a maioria das combustões envolve reação com oxigênio, como na queima de um fósforo. (Seção 3.2)

reação de condensação Uma reação química em que uma molécula pequena (como a de água) é dividida entre duas moléculas reagentes. (Seções 12.6 e 22.8)

reação de decomposição Uma reação química em que um único composto reage para gerar dois ou mais produtos. (Seção 3.2)

reação de deslocamento Uma reação em que um elemento reage com um composto, deslocando um elemento dele. (Seção 4.4)

reação de eletrólise Um tipo de reação na qual uma reação redox não espontânea é provocada pela passagem de corrente sob suficiente potencial elétrico externo. Os dispositivos nos quais as reações de eletrólise ocorrem são chamados células eletrolíticas. (Seção 20.9)

reação de metátese (troca) Uma reação em que duas substâncias reagem por meio de uma troca de seus íons componentes: $AX + BY \longrightarrow AY + BX$. Reações de precipitação e neutralização ácido-base são exemplos de reações de metátese. (Seção 4.2)

reação de neutralização Uma reação em que um ácido e uma base reagem em quantidades estequiometricamente equivalentes, a reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido de metal produz água e um sal. (Seção 4.3)

reação de oxirredução (redox) Uma reação química em que os estados de oxidação de certos átomos mudam. (Seção 4.4; Capítulo 20: Introdução)

reação de precipitação Uma reação que ocorre entre substâncias em solução em que um dos produtos é insolúvel. (Seção 4.2)

reação de primeira ordem Uma reação em que a velocidade da reação é proporcional à concentração de um único reagente, elevada à primeira potência. (Seção 14.4)

reação de segunda ordem Uma reação em que a ordem de reação global (a soma dos expoentes dos termos da concentração) na lei da velocidade é 2. (Seção 14.4)

reação de troca (metátese) Uma reação entre compostos que, quando escrita como uma equação molecular, parece envolver a troca de íons entre os dois reagentes. (Seção 4.2)

reação elementar Processo em uma reação química que ocorre em uma única etapa. Uma reação química geral consiste em uma ou mais reações ou etapas elementares. (Seção 14.6)

reação redox (oxirredução) Uma reação em que certos átomos sofrem alterações nos estados de oxidação. A substância que aumenta no estado de oxidação é oxidada; a substância que diminui no estado de oxidação é reduzida. (Seção 4.4; Capítulo 20: Introdução)

reação termolecular Uma reação elementar que envolve três moléculas. Reações termoleculares são raras. (Seção 14.6)

reação termonuclear Outro nome para as reações de fusão; reações em que dois núcleos leves são unidos para formar outro mais massivo. (Seção 21.8)

reação unimolecular Uma reação elementar que envolve uma única molécula. (Seção 14.6)

reações de substituição Reações nas quais um átomo (ou grupo de átomos) substitui outro átomo (ou um grupo) dentro de uma molécula, reações de substituição são típicas de alcanos e hidrocarbonetos aromáticos. (Seção 24.3)

reações em cadeia Uma série de reações em que uma reação inicia a reação seguinte. (Seção 21.7)

reações químicas Processos em que uma ou mais substâncias são convertidas em outras substâncias, também conhecidas como mudanças químicas. (Seção 1.3)

reagente Uma substância inicial em uma reação química; aparece à esquerda da seta em uma equação química. (Seção 3.1)

reagente limitante O reagente presente em menor quantidade estequiométrica em uma mistura de reagentes; a quantidade de produto que pode formar é limitada pelo consumo completo do reagente limitante. (Seção 3.7)

rede cristalina Uma rede imaginária de pontos em que se pode imaginar que o padrão de repetição de um sólido seja disposto de modo a obter a estrutura cristalina. O padrão de repetição pode ser um átomo isolado ou um grupo de átomos. Cada ponto estrutural representa um ambiente idêntico no cristal. (Seção 12.2)

redução O processo em que uma substância ganha um ou mais elétrons. (Seção 4.4)

regra de Hund Uma regra segundo a qual os elétrons ocupam orbitais degenerados de forma a maximizar o número de elétrons com o mesmo *spin*. Em outras palavras, cada orbital tem um elétron colocado nele antes que ocorra o emparelhamento de elétrons em orbitais. (Seção 6.8)

regra do octeto Uma regra segundo a qual átomos ligados tendem a possuir ou compartilhar um total de oito elétrons de camada de valência. (Seção 8.1)

rem Uma medida dos danos biológicos causados pela radiação, rem = rads × RBE. (Seção 21.9)

rendimento percentual A razão entre o rendimento real (experimental) de um produto e seu rendimento teórico (calculado), multiplicada por 100. (Seção 3.7)

rendimento teórico A quantidade de produto que se calcula que se forme quando todo o reagente limitante reage. (Seção 3.7)

sal Um composto iônico formado pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um ácido por outros cátions. (Seção 4.3)

salinidade Uma medida do teor de sal na água do mar, salmoura ou água salobra. Equivale à massa em gramas de sais dissolvidos presentes em 1 kg de água do mar. (Seção 18.3)

saponificação A hidrólise de um éster na presença de uma base. (Seção 24.4)

segunda lei da termodinâmica Trata de nossa experiência de que há uma direção na forma como eventos ocorrem na natureza. Quando um processo ocorre espontaneamente em uma direção, ele é não espontâneo na direção inversa. É possível afirmar a segunda lei de diversas formas, mas todas elas remontam à mesma ideia de espontaneidade. Uma das declarações mais comumente encontradas em contextos químicos é a de que em qualquer processo espontâneo a entropia do universo aumenta. (Seção 19.2)

semicondutor Um material que apresenta condutividade elétrica entre a de um metal e a de um isolante. (Seção 12.7)

semicondutor composto Um material semicondutor formado de dois ou mais elementos. (Seção 12.7)

semicondutor elementar Um material semicondutor composto de apenas um elemento. (Seção 12.7)

semirreação Uma equação que, seja para uma oxidação, seja para uma redução, mostra explicitamente os elétrons envolvidos; por exemplo, $Zn^{2+}(aq)$ + 2 e^- ⟶ $Zn(s)$. (Seção 20.2)

série de atividades Uma lista de metais dispostos por ordem decrescente de facilidade de oxidação. (Seção 4.4)

série de desintegração nuclear Uma série de reações nucleares que começa com um núcleo instável e termina com um estável; também chamada de série radioativa. (Seção 21.2)

série espectroquímica Uma lista de ligantes dispostos por ordem de sua capacidade de desdobrar as energias do orbital *d* (usando a terminologia do modelo de campo cristalino). (Seção 23.6)

série isoeletrônica Uma série de átomos, íons ou moléculas que possuem o mesmo número de elétrons. (Seção 7.3)

sílica Nome comum do dióxido de silício. (Seção 22.4)

silicatos Compostos que contêm silício e oxigênio, estruturalmente baseados em SiO_4 tetraédrico. (Seção 22.10)

símbolo de Lewis (símbolo de elétron-ponto) O símbolo químico de um elemento, com um ponto para cada elétron de valência. (Seção 8.1)

sistema Em termodinâmica, a porção do universo que destacamos para estudo. Devemos ter o cuidado de indicar exatamente o que o sistema contém e quais transferências de energia ele pode ter com sua vizinhança. (Seção 5.1)

sistema métrico Um sistema de medição usado em ciência e na maioria dos países. O metro e o grama são exemplos de unidades métricas. (Seção 1.4)

sítio ativo Local específico em um catalisador heterogêneo ou em uma enzima onde ocorre a catálise. (Seção 14.7)

smog fotoquímico Uma mistura complexa de substâncias indesejáveis produzidas pela ação da luz solar em uma atmosfera urbana poluída pelas emissões dos automóveis. Os principais ingredientes iniciais são óxidos de nitrogênio e substâncias orgânicas, notadamente olefinas e aldeídos. (Seção 18.2)

sobreposição O grau em que orbitais atômicos em diferentes átomos compartilham a mesma região do espaço. Quando a sobreposição entre dois orbitais é grande, uma ligação forte pode ser formada. (Seção 9.4)

sólido Matéria que tem tanto uma forma definida quanto um volume definido. (Seção 1.2)

sólido amorfo Um sólido cujo arranjo molecular não tem o padrão de ordenamento e repetição ao longo da estrutura como em um cristal. (Seção 12.2)

sólido cristalino (cristal) Um sólido cujo arranjo interno de átomos, moléculas ou íons apresenta um padrão que se repete regularmente em qualquer direção através do sólido. (Seção 12.2)

sólidos de rede covalente Sólidos em que as unidades que compõem a rede tridimensional são unidas por ligações covalentes. (Seção 12.1)

sólidos iônicos Sólidos que são compostos de íons. (Seção 12.1)

sólidos metálicos Sólidos que são compostos por átomos de metais. (Seção 12.1)

sólidos moleculares Sólidos que são compostos de moléculas. (Seções 12.1 e 12.6)

solubilidade A quantidade de uma substância que se dissolve em dada quantidade de solvente em uma dada temperatura para formar uma solução saturada. (Seções 4.2 e 13.2)

solução Uma mistura de substâncias que tem composição uniforme; uma mistura homogênea. (Seção 1.2)

solução aquosa Uma solução em que a água é o solvente. (Capítulo 4: Introdução)

solução ideal Uma solução que obedece à lei de Raoult. (Seção 13.5)

solução insaturada Uma solução que contém menos soluto do que uma solução saturada. (Seção 13.2)

solução padrão Uma solução de concentração conhecida. (Seção 4.6)

solução saturada Uma solução em que um soluto não dissolvido e um soluto dissolvido estão em equilíbrio. (Seção 13.2)

solução supersaturada Uma solução que contém mais soluto do que uma solução saturada equivalente. (Seção 13.2)

solução tamponada (tampão) Uma solução que sofre variação limitada de pH mediante adição de pequena quantidade de ácido ou base. (Seção 17.2)

soluto Uma substância dissolvida em um solvente para formar uma solução; normalmente é o componente de uma solução presente na menor quantidade. (Seção 4.1)

solvatação O agrupamento de moléculas de solvente em torno de uma partícula de soluto. (Seção 13.1)

solvente O meio de dissolução de uma solução; normalmente é o componente de uma solução presente em maior quantidade. (Seção 4.1)

spin eletrônico Uma propriedade do elétron que o leva a comportar-se como um ímã minúsculo. O elétron comporta-se como se girasse sobre seu eixo; o *spin* eletrônico é quantizado. (Seção 6.7)

subcamada Um ou mais orbitais com o mesmo conjunto de números quânticos *n* e *l*. Por exemplo, temos a subcamada 2*p* ($n = 2$, $l = 1$), que é composta de três orbitais ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). (Seção 6.5)

substância pura Matéria que tem uma composição fixa e propriedades distintas. (Seção 1.2)

substrato Uma substância que sofre uma reação no sítio ativo de uma enzima. (Seção 14.7)

tabela periódica O arranjo de elementos por ordem crescente de número atômico, em que os elementos com propriedades semelhantes são colocados na coluna vertical. (Seção 2.5)

temperatura crítica A temperatura mais alta à qual é possível converter a forma gasosa de uma substância em líquido. A temperatura crítica aumenta com o aumento na grandeza das forças intermoleculares. (Seção 11.4)

tensão superficial A atração intermolecular, coesa, que leva um líquido a minimizar sua área superficial. (Seção 11.3)

teoria Um modelo ou uma explicação testada que explica satisfatoriamente um determinado conjunto de fenômenos. (Seção 1.3)

teoria cinético-molecular Um conjunto de pressupostos sobre a natureza dos gases. Esses pressupostos, quando traduzidos em termos matemáticos, produzem a equação do gás ideal. (Seção 10.7)

teoria da ligação de valência Um modelo de ligação química em que uma ligação de par de elétrons é formada entre dois átomos pela sobreposição de orbitais nos dois átomos. (Seção 9.4)

teoria do campo cristalino Uma teoria que explica as cores e as propriedades

magnéticas, entre outras, dos complexos de metais de transição em termos da separação das energias dos orbitais *d* dos íons metálicos pela interação eletrostática com os ligantes. (Seção 23.6)

teoria do orbital molecular Uma teoria que explica os estados permitidos para elétrons em moléculas. (Seção 9.7)

terceira lei da termodinâmica Lei segundo a qual a entropia de um sólido puro e cristalino, sob a temperatura zero absoluto, é igual a zero: $S(0\ K) = 0$. (Seção 19.3)

termodinâmica O estudo da energia e de sua transformação. (Capítulo 5: Introdução)

termoplástico Um material polimérico que pode ser facilmente remodelado pela aplicação de calor e pressão. (Seção 12.8)

termoquímica A relação entre reações químicas e variações de energia. (Capítulo 5: Introdução)

titulação O processo de reagir uma solução de concentração desconhecida com outra de concentração conhecida (uma solução padrão). (Seção 4.6)

torr Uma unidade de pressão (1 torr = 1 mm Hg). (Seção 10.2)

trabalho O movimento de um objeto contra alguma força. (Seção 5.1)

trabalho pressão–volume (*PV*) Trabalho realizado pela expansão de um gás contra uma pressão de resistência. (Seção 5.3)

transição *d-d* A transição de um elétron em um composto de metal de transição de um orbital *d* de baixa energia para um orbital *d* de mais alta energia. (Seção 23.6)

transmutação nuclear Uma conversão de um tipo de núcleo para outro. (Seção 21.3)

trítio O isótopo de hidrogênio, cujo núcleo contém um próton e dois nêutrons. (Seção 22.2)

troposfera A região da atmosfera da Terra que se estende desde a superfície até cerca de 12 km altitude. (Seção 18.1)

unidade de massa atômica (*uma*) Uma unidade baseada no valor de exatamente 12 *uma* para a massa do isótopo de carbono que tem seis prótons e seis nêutrons no núcleo. (Seções 2.3 e 3.3)

unidades SI (Sistema Internacional de Unidades) As unidades métricas preferenciais para aplicação em ciência. (Seção 1.4)

valor do combustível A energia liberada quando 1 g de uma substância é queimado. (Seção 5.8)

vapor Estado gasoso de qualquer substância que existe normalmente sob a forma de um líquido ou sólido. (Seção 10.1)

variação de entalpia padrão ($\Delta H°$) A variação de entalpia em um processo, quando todos os reagentes e produtos estão em suas formas estáveis sob pressão de 1 atm e uma temperatura especificada, normalmente 25 °C. (Seção 5.7)

velocidade da reação Uma medida da redução da concentração de um reagente ou do aumento da concentração de um produto ao longo do tempo. (Seção 14.2)

velocidade instantânea A velocidade de reação em um determinado tempo, em oposição à velocidade média em um intervalo de tempo. (Seção 14.2)

velocidade média quadrática (RMS) (μ) A raiz quadrada da média das velocidades quadráticas das moléculas de gás em uma amostra gasosa. (Seção 10.7)

vetores de rede Os vectores a, b e c que definem uma estrutura cristalina. A posição de qualquer ponto estrutural em um cristal pode ser representada pela soma de múltiplos inteiros dos vetores de rede. (Seção 12.2)

vidro Um sólido amorfo formado pela fusão de SiO_2, CaO e Na_2O. Outros óxidos também podem ser utilizados para formar vidros com diferentes características. (Seção 22.10)

viscosidade Uma medida da resistência de fluidos ao escoamento. (Seção 11.3)

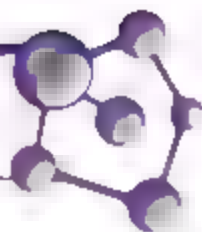
vizinhança Em termodinâmica, tudo que se encontra fora do sistema estudado. (Seção 5.1)

volátil Tendência à evaporação rápida. (Seção 11.5)

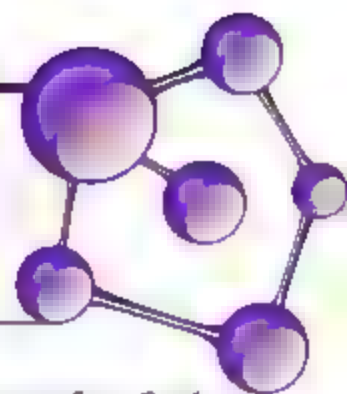
vulcanização O processo de formação cruzada de cadeias de polímeros na borracha. (Seção 12.6)

watt Uma unidade de potência, 1 W = 1 J/s. (Seção 20.5)

zero absoluto A menor temperatura atingível, 0 K na escala Kelvin e −273,15 °C na escala Celsius. (Seção 1.4)

CRÉDITOS DE FOTO E ARTE

PÁGINAS INICIAIS Gennadiy Poznyakov/Fotolia, Vangert/Shutterstock, Africa Studio/Shutterstock, Verena Tunnicliffe/Afp/Newscom, Henglein and Steets/Cultura/Getty Images, Frankwalker.de/Fotolia, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, Murray Clarke/Alamy, Molekuul.be/Fotolia, PAUL J. RICHARDS/ AFP/Getty Images/Newscom, NG Images/Alamy, manfredxy/ Shutterstock, Emmanuel Lattes/Alamy, Thomas/Fotolia, Pat Corkery/United Launch Alliance, Dennis Stock/Magnum Photos, Steven May/Alamy, Robert Kneschke/Fotolia, David Maitland/2012 GDT European Wildlife Photographer/WENN.com, Gary of the North/Shutterstock, molekuul.be/Alamy, artpartner-images.com/Alamy, Everett Collection Inc/AGE Fotostock, Beboy/ Fotolia, 1997 Richard Megna / Fundamental Photographs, Brookhaven National Laboratory/Photo Researchers/Getty Images, **CAPÍTULO 1**: Gennadiy Poznyakov/Fotolia, Ganos Premium Images/Alamy, kostasaletras/Fotolia, Anita P Peppers/Fotolia, Gajic Dragan/Shutterstock, Science Source, Charles D. Winters/Science Source, 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs, Sergej Petrakov/iStockphoto/Thinkstock, 1986 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1988 Richard Megna/Fundamental Photographs, Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, AP Images/Richard Vogel; Robert Galbraith/Reuters /Landov, Sergey Goruppa/Fotolia, psdesign/Fotolia, AP Images/Trex Company, cphoto/Fotolia, Howard Sandler/Shutterstock, Danodia Photos/Alamy, Sciencephotos/Alamy, Josef Bosak/Shutterstock, Richard Megna/Fundamental Photographs, **CAPÍTULO 2**: Vangert/ Shutterstock, Newscom, 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs, Pictorial Press Ltd/ Alamy, Roman Sigaev/Fotolia, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, Ellie Bolton/ iStockphoto/Thinkstock, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, **CAPÍTULO 3**: Africa Studio/Shutterstock, Science Source, ggw1962/ Shutterstock, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, Casper Benson/Getty Images, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1991 Richard Megna/Fundamental Photographs, Mark Hatfield/iStockphoto, AP Images/Damian Dovarganes, 2008 Richard Megna/Fundamental Photographs, Alexander Zhiltsov/Wizzard/iStockphoto/ Thinkstock, **CAPÍTULO 4**: Verena Tunnicliffe/Afp/Newscom, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, Mary Hope/iStockphoto, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, Tomyahok Photos/iStockphoto/Thinkstock, luissecs/Thinkstock, 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science, 1986 Peticolas/Megna/Fundamental Photographs, 1986 Peticolas/Megna/Fundamental Photographs, 1986 Peticolas/Megna/Fundamental Photographs, Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College, Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College, Donald Clegg and Roxy Wilson/Pearson Education/PH College, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1998 Richard Megna/Fundamental Photographs, **CAPÍTULO 5**: Hengleín and Steets/ Cultura/Getty Images, Adam Hunger/Reuters, Roman Sigaev/iStockphoto/Thinkstock, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, Charles D. Winters/Science Source, Charles D. Winters/Science Source, Bernd Thissen/picture alliance/Newscom, Eric Schrader/Pearson Science, Paulo Fridman/Bloomberg/Getty Images, Rick & Nora Bowers/Alamy, **CAPÍTULO 6**: Frankwalker.de/Fotolia, Pal Hermansen/The Image Bank/Getty Images, Zhu Difeng/Shutterstock, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, Science and Society/SuperStock, Lawrence Berkeley Natl Lab/MCT/Newscom, Photo12/The Image Works, Medical Body Scans/Science Source, AP Images/NASA, Mustafa Deliormanli/iStockphoto/Getty Images, David Chasey/Photodisc/Getty Images, Stocktrek Images/Getty Images, Berchen/Shutterstock, Vasiliy Yakobchuk/iStockphoto/Thinkstock, **CAPÍTULO 7**: 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs, Prill Mediendesign & Fotografie/ iStockphoto/Thinkstock, 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs, Richard Treptow/ Science Source, Jeff J Daly/Alamy, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs, Charles D. Winters/Science Source, 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs, 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs, David Taylor/Science Source, David Taylor/Science Source, Andrew Lambert Photography/Science Source, Leo Kanuka/Alamy, Bruce Burstert, 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs, Helen Sessions/Alamy, 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs, **CAPÍTULO 8**: Murray Clarke/Alamy, Tobik/Shutterstock, Ted Spiegel/Encyclopedia/Corbis, **CAPÍTULO 9**: Molekuul.be/Fotolia, CO PAUL J. RICHARDS/AFP/Getty Images/Newscom, 1990 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, 1990 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, 1990 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, Steve Gschmeissner/SPL/Getty images, 1992 Richard Megna/Fundamental Photographs, **CAPÍTULO 10**: NG Images/Alamy, Dvelkyrie/Fotolia, 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs, 2010 Richard Megna/ Fundamental Photographs,

CAPÍTULO 11 manfredxy/Shutterstock. Dr. Blumhan/Ohio State University. Leslie Garland Picture Library/Alamy. Clive Streeter/DK Images. 1989 Richard Megna/Fundamental Photographs. Ted Kinsman/Science Source. Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science. 1990 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs. Hermann Eisenbeiss/Science Source. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. Yuriko Nakao/Reuters. Richard Megna/Fundamental Photographs. **CAPÍTULO 12** Emmanuel Lattes/Alamy. Gary Ombler/DK Images. PHOTO FUN/Shutterstock. Pearson Science/Pearson Education. micrograp 20 © DoITPoMS, Micrograph Library/University of Cambridge. William Valentin/ProArtWork/iStockphoto. Dave White/E+/Getty Images. Francesco Zerilli/Alamy. Look at Science/UIG Universal Images Group/Newscom. PackShot/Fotolia. Prof. Dr. Horst Weller, Weller Group at the Institute of Physical Chemistry. Royal Institution of Great Britain/Science Source. 1983 Chip Clark/Fundamental Photographs. 2013 Richard Megna/Fundamental Photographs. NYC. lillisphotography/iStockphoto. Dr. Jinghong Li. **CAPÍTULO 13** Thomas/Fotolia. 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 2007 Richard Megna/Fundamental Photographs. 2007 Richard Megna/Fundamental Photographs. 2007 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1995 Richard Megna/Fundamental Photographs. Charles D. Winters/Science Source. Dave Bluck/iStockphoto/Thinkstock. Michael Utech/iStockphoto/Getty Images. 2005 Richard Megna/Fundamental Photographs. Eye of Science/Science Source. **CAPÍTULO 14** Pat Corkery/United Launch Alliance. Michael S. Yamashita/Corbis. 1996 Michael Dalton/Fundamental Photographs. 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs. Sam DCruz/Shutterstock. Steve Hamblett/Shutterstock. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. Science Source. **CAPÍTULO 15** Dennis Stock/Magnum Photos. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. datenhamster.org. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Photo and Art Credits Richard Megna/Fundamental Photographs. **CAPÍTULO 16** Steven May/Alamy. Robert Kneschke/Fotolia. Chip Clark/Fundamental Photographs. © 1995 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1998 Richard Megna/Fundamental Photographs. Richard Megna/Fundamental Photographs. 1998 Richard Megna/Fundamental Photographs. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs. Pearson Education/Pearson Science. **CAPÍTULO 17** David Maitland/2012 GDT European Wildlife Photographer/WENN.com/Newscom. EMD Millipore Company. Professors Pietro M. Motta & Silvia Correr/Science Source. valamestevene/Fotolia. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. Eric Schrader/Pearson Education/Pearson Science. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. **CAPÍTULO 18** Gary of the North/Shutterstock. sharpphotos/Fotolia. NASA. Karin Jackson/U.S. Air Force/USGS. Hulton Collection/Getty Images. National Atmospheric Deposition Program. Dan Breckwoldt/Shutterstock. Alexander Chaikin/Shutterstock. Springfield Gallery/Fotolia. U.S. Geological Survey. E.I. Dupont deNemours and Company. Sage Photography/Shutterstock. Vestergaard Frandsen Inc. **CAPÍTULO 19** molekuul.be/Alamy. 1996 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs. 1996 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs. 1996 Michael Dalton/Fundamental Photographs. 1996 Michael Dalton/Fundamental Photographs. Osterreichische Zentralbibliothek fur Physik. **CAPÍTULO 20** artpartner-images.com/Alamy. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1996 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. Stockphoto/Thinkstock. Photos.com/Thinkstock. George Grall/National Geographic/Getty Images. Peter Stroh/Alamy. Bettmann/Corbis. **CAPÍTULO 21** Everett Collection Inc/AGE Fotostock. Brookhaven National Laboratory. Don Murray/Getty Images News/Getty Images. Susan Landau alzheimer. Los Alamos National Laboratory. Idaho National Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency. Ted Kinsman/Science Source. **CAPÍTULO 22** Beboy/Fotolia. 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1993 Richard Megna/Fundamental Photographs. Pearson Education/PH College. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. NASA Johnson Space Center. Lisa F. Young/Shutterstock. Maksym Gorpenyuk/Fotolia. 2004 Richard Megna/Fundamental Photographs. 2004 Richard Megna/Fundamental Photographs. Kevin Burke/Corbis. 2010 Paul Silverman/Fundamental Photographs. 1990 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1987 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs. 1987 Kristen Brochmann/Fundamental Photographs. Pearson Education/PH College. Pearson Education/PH College. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. U.S. Geological Survey/U.S. Department of the Interior. Pearson Education/Pearson Science. markuhase/Shutterstock. Chris H. Galbraith/Shutterstock. Mikhail/Shutterstock. mezzotint/Shutterstock. CDC/John Wheeler, Ph.D., DABT. **CAPÍTULO 23** 1997 Richard Megna/Fundamental Photographs. Joel Arem/Science Source. 2010 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1987 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1997 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1997 Richard Megna/Fundamental Photographs. Richard Megna/Fundamental Photographs. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. 1994 Richard Megna/Fundamental Photographs. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. R. Gino Santa Maria/Shutterstock. Pearson Education/Pearson Science. Pearson Education/Pearson Science. Princeton University Art Museum/Art Resource, NY. John Cancalosi/Alamy. **CAPÍTULO 24** Brookhaven National Laboratory/Photo Researchers/Getty Images. Natalia Bratslavsky/Shutterstock. 2000 Richard Megna/Fundamental Photographs. Pearson Education/Pearson Science.

ÍNDICE

Observação: os números de página seguidos pela letra *n* indicam conteúdos disponíveis nas notas finais. Os números de página seguidos pelas letras *f* ou *t* indicam respectivamente conteúdos disponíveis nas figuras ou tabelas.

D

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Z

Apêndice A

Operações matemáticas

A.1 Notação exponencial

Os números usados em química são em geral extremamente grandes ou muito pequenos. Tais números são convenientemente expressos na forma

$$N \times 10^n$$

onde N é um número entre 1 e 10 e n é o expoente. Vejamos alguns exemplos dessa *notação exponencial*, que é também chamada *notação científica*.

1.200.000 é $1{,}2 \times 10^6$ (lê-se: "um vírgula dois vezes dez elevado a seis")
0,000604 é $6{,}04 \times 10^{-4}$ (lê-se: "seis vírgula zero quatro vezes dez elevado a menos quatro")

Um expoente positivo, como no primeiro exemplo, nos diz quantas vezes o número deve ser multiplicado por 10:

$$1{,}2 \times 10^6 = 1{,}2 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \quad \text{(seis vezes)}$$
$$= 1\,200\,000$$

É também conveniente pensar no expoente positivo como o número de casas decimais que a vírgula deve ser movida para a *esquerda* para obter um número maior do que 1 e menor do que 10: (movemos a vírgula três casas decimais para a esquerda e chegamos a $3.450 = 3{,}45 \times 10^3$).

Da mesma maneira, um expoente negativo pode nos dizer quantas vezes devemos dividir um número por 10:

$$6{,}04 \times 10^{-4} = \frac{6{,}04}{[illegible]} = 0{,}000604 \quad \text{(quatro vezes)}$$

Podemos pensar no expoente negativo como o número de casas decimais que a vírgula deve ser movida para a *direita* para obter um número maior do que 1 e menor do que 10: (movemos a vírgula três casas decimais para a direita e chegamos a $0{,}0048 = 4{,}8 \times 10^{-3}$).

No sistema de notação exponencial, a cada deslocamento da vírgula para a direita o expoente *diminui* em 1:

$$4{,}8 \times 10^{-3} = 48 \times 10^{-4}$$

Similarmente, a cada deslocamento da vírgula para a esquerda o expoente *aumenta* em 1:

$$4{,}8 \times 10^{-3} = 0{,}48 \times 10^{-2}$$

Muitas calculadoras científicas têm a tecla EXP (ou EE) que é usada para digitar os números em notação exponencial. Por exemplo para digitar o $5{,}8 \times 10^3$, fazemos

[5] [,] [8] [EXP] (ou [EE]) [3]

Em algumas calculadoras, o visor mostrará 5,8, a seguir um espaço e depois 03, que é o expoente. Em outras calculadoras, um pequeno 10 é mostrado com um expoente 3.

Para digitar um expoente negativo, use a tecla +/−. Por exemplo, para digitar o número $8,6 \times 10^{-5}$, a sequência de teclas é:

8 . 6 EXP +/− 5

Quando digitar um número em notação exponencial, não tecle no 10 se a sua calculadora tiver as teclas EXP ou EE.

Ao trabalhar com expoentes, é importante lembrar-se de que $10^0 = 1$. As seguintes regras são úteis para transportar os expoentes por meio de cálculos.

1. **Adição e Subtração** Para somar ou subtrair números expressos em notação exponencial, as potências de 10 devem ser as mesmas.

$$(5,22 \times 10^4) + (3,21 \times 10^2) = (522 \times 10^2) + (3,21 \times 10^2)$$
$$= 525 \times 10^2 \text{ (3 algarismos significativos)}$$
$$= 5,25 \times 10^4$$
$$(6,25 \times 10^{-2}) - (5,77 \times 10^{-3}) = (6,25 \times 10^{-2}) - (0,577 \times 10^{-2})$$
$$= 5,67 \times 10^{-2} \text{ (3 algarismos significativos)}$$

Quando você usar uma calculadora para somar ou subtrair, não precisa se preocupar se os números não têm os mesmos expoentes, a calculadora automaticamente se encarrega desse problema.

2. **Multiplicação e Divisão** Quando os números expressos em notação exponencial são multiplicados, os expoentes são adicionados; quando os números expressos em notação exponencial são divididos, o expoente do denominador é subtraído do expoente do numerador.

$$(5,4 \times 10^2)(2,1 \times 10^3) = (5,4)(2,1) \times 10^{2+3}$$
$$= 11 \times 10^5$$
$$= 1,1 \times 10^6$$
$$(1,2 \times 10^5)(3,22 \times 10^{-3}) = (1,2)(3,22) \times 10^{5-3} = 3,9 \times 10^2$$
$$\frac{3,2 \times 10^5}{6,5 \times 10^2} = \frac{3,2}{6,5} \times 10^{5-2} = 0,49 \times 10^3 = 4,9 \times 10^2$$
$$\frac{5,7 \times 10^2}{8,5 \times 10^{-7}} = \frac{5,7}{8,5} \times 10^{2+7} = 0,67 \times 10^9 = 6,7 \times 10^8$$

3. **Potências e Raízes** Quando os números expressos em notação exponencial são elevados a uma potência, os expoentes são multiplicados pela potência. Quando a raiz de números expressos em notação exponencial é extraída, os expoentes são divididos pela raiz.

$$(1,2 \times 10^5)^3 = (1,2)^3 \times 10^{5 \times 3}$$
$$= 1,7 \times 10^{15}$$
$$\sqrt[3]{2,5 \times 10^6} = \sqrt[3]{2,5} \times 10^{6/3}$$
$$= 1,3 \times 10^2$$

As calculadoras científicas geralmente têm as teclas x^2 e $\sqrt{x}$ para elevar um número ao quadrado e obter a raiz quadrada de um número, respectivamente. Para elevar um número a potências maiores ou para obter raízes maiores, muitas calculadoras têm as teclas y^x e $\sqrt[x]{y}$ (ou INV y^x). Por exemplo, para realizar a operação $\sqrt[3]{7,5 \times 10^{-4}}$ em uma calculadora, teclaríamos $7,5 \times 10^{-4}$, apertaríamos a tecla $\sqrt[x]{y}$ (ou as teclas INV e y^x), teclaríamos $\sqrt{\ }$, 3 e =. O resultado é $9,1 \times 10^{-2}$.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 1

Efetue com a calculadora científica, quando possível, as operações:

(a) Escreva o número 0,0054 em notação exponencial

(b) $(5,0 \times 10^{-3}) + (4,7 \times 10^{-3})$

(c) $(5,98 \times 10^{12})(2,77 \times 10^{-5})$

(d) $\sqrt[4]{1,75 \times 10^{-12}}$

Solução **(a)** Uma vez que andamos três casas decimais para a direita para converter 0,0054 em 5,4, o expoente é –3:

$$5,4 \times 10^{-3}$$

As calculadoras científicas geralmente são capazes de converter números para notação exponencial usando uma ou duas teclas. Consulte o manual de instruções de sua calculadora para ver como essa operação é realizada.

(b) Para adicionar esses números à mão, devemos convertê-los em um mesmo expoente.

$$(5,0 \times 10^{-2}) + (0,47 \times 10^{-2}) = (5,0 + 0,47) \times 10^{-2} = 5,5 \times 10^{-2}$$

(observe que o resultado tem apenas dois algarismos significativos). Para realizar essa operação em uma calculadora, teclamos o primeiro número, apertamos a tecla +, em seguida teclamos o segundo número e apertamos a tecla =.

(c) Realizando essa operação à mão, temos

$$(5,98 \times 2,77) \times 10^{12-5} = 16,6 \times 10^{7} = 1,66 \times 10^{8}$$

Em uma calculadora científica, teclamos $5,98 \times 10^{12}$, pressionamos a tecla ×, teclamos $2,77 \times 10^{-5}$ e apertamos a tecla =.

(d) Para realizar essa operação em uma calculadora, teclamos o número, apertamos a tecla $\sqrt[x]{y}$ (ou as teclas INV e y^x), teclamos 4 e apertamos a tecla =. O resultado é $1,15 \times 10^{-3}$.

PRATIQUE

Faça as seguintes operações: **(a)** Escreva 67.000 em notação exponencial mostrando dois algarismos significativos; **(b)** $(3,378 \times 10^{-3}) - (4,97 \times 10^{-5})$; **(c)** $(1,84 \times 10^{15})/(7,45 \times 10^{-2})$; **(d)** $(6,67 \times 10^{-8})^3$.

Respostas: (a) $6,7 \times 10^{4}$; (b) $3,328 \times 10^{-3}$; (c) $2,47 \times 10^{16}$; (d) $2,97 \times 10^{-22}$

A.2 Logaritmos

Logaritmos comuns

O logaritmo comum, ou na base 10 (abreviado como log) de qualquer número, é a potência à qual o 10 deve ser elevado para igualar o número. Por exemplo, o logaritmo comum de 1.000 (escrito log 1.000) é 3, porque 10 elevado à terceira potência é 1.000.

$$10^3 = 1.000, \text{ consequentemente, } \log 1.000 = 3$$

Vejamos estes exemplos:

$$\log 10^5 = 5$$

$$\log 1 = 0 \text{ (lembre-se de que } 10^0 = 1)$$

$$\log 10^{-2} = -2$$

Nesses exemplos, o logaritmo comum pode ser obtido por inspeção. Entretanto, não é possível obter o logaritmo de um número como 31,25 por inspeção. O logaritmo de 31,25 é o número x que satisfaz à seguinte relação:

$$10^x = 31,25$$

A maioria das calculadoras eletrônicas tem a tecla LOG, que pode ser usada para obter logaritmos. Por exemplo, podemos obter o valor de log 31,25 teclando 31,25 e pressionando a tecla LOG. Teremos o seguinte resultado:

$$\log 31,25 = 1,4949$$

Observe que 31,25 é maior do que 10 (10^1) e menor do que 100 (10^2). O valor para o log 31,25 está entre log 10 e log 100, isto é, entre 1 e 2.

Algarismos significativos e logaritmos comuns

Para o logaritmo comum de uma grandeza medida, o número de dígitos após a vírgula é igual ao número de algarismos significativos no número original. Por exemplo, se 23,5 é uma grandeza medida (três algarismos significativos), então log 23,5 = 1,371 (três algarismos significativos depois da vírgula).

Antilogaritmos

O processo de determinação do número que corresponde a um logaritmo é conhecido como obtenção de um *antilogaritmo*. É o processo inverso ao de obtenção de um logaritmo. Por exemplo, vimos anteriormente que log 23,5 = 1,371. Isso significa que o antilogaritmo de 1,371 é 23,5.

$$\log 23{,}5 = 1{,}371$$
$$\text{antilog } 1{,}371 = 23{,}5$$

Para obter o antilog de um número, elevamos 10 a uma potência igual àquele número:

$$\text{antilog } 1{,}371 = 10^{1,371} = 23{,}5$$

Muitas calculadoras têm a tecla 10^x que permite obter antilogs diretamente. Em outras, é necessário pressionar a tecla INV (para *inverso*) seguida da tecla LOG.

Logaritmos naturais

Os logaritmos baseados no número e são chamados logaritmos naturais, ou na base e (abreviados como ln). O log natural de um número é a potência à qual e (que tem o valor de 2,71828...) deve ser elevado para igualar esse número. Por exemplo, o log natural de 10 é igual a 2,303.

$$e^{2,303} = 10, \text{ conseqüentemente } \ln 10 = 2{,}303$$

A sua calculadora provavelmente tem a tecla LN, que permite obter os logaritmos naturais. Por exemplo, para obter o log natural de 46,8, você tecla 46,8 e pressiona a tecla LN.

$$\ln 46{,}8 = 3{,}846$$

O antilog natural de um número é e elevado a uma potência igual àquele número. Se a sua calculadora pode calcular logs naturais, ela também é capaz de calcular antilogs naturais. Em algumas calculadoras, existe a tecla e^x que permite calcular antilogs naturais diretamente; em outras, é necessário pressionar a tecla INV seguida da tecla LN. Por exemplo, o antilog natural de 1,679 é determinado por:

$$\text{antilog natural } 1{,}679 = e^{1,679} = 5{,}36$$

Podemos representar a relação entre os logaritmos comum e natural e assim,

$$\ln a = 2{,}303 \log a$$

Observe que o fator que relaciona os dois — 2,303 — é o log natural de 10, que calculamos anteriormente.

Operações matemáticas usando logaritmos

Como os logaritmos são expoentes, as operações matemáticas que envolvem logaritmos seguem as regras para o uso de expoentes. Por exemplo, o produto de z^a e z^b (onde z é qualquer número) é dado por

$$z^a \cdot z^b = z^{a+b}$$

De forma semelhante, o logaritmo (comum ou natural) de um produto é igual à *soma* dos logs dos números individuais:

$$\log ab = \log a + \log b \qquad\qquad \ln ab = \ln a + \ln b$$

Para o log de um quociente,

$$\log (a/b) = \log a - \log b \qquad\qquad \ln (a/b) = \ln a - \ln b$$

Aplicando as propriedades dos expoentes, podemos também derivar as regras para o logaritmo de um número elevado a certa potência:

$$\log a^n = n \log a \qquad\qquad \ln a^n = n \ln a$$
$$\log a^{1/n} = (1/n) \log a \qquad\qquad \ln a^{1/n} = (1/n) \ln a$$

Problemas que envolvem pH

Um dos usos mais frequentes de logaritmos comuns em química geral é na resolução de problemas que envolvem pH. O pH é definido como $-\log[H^+]$, onde $[H^+]$ é a concentração do íon hidrogênio de uma solução (Seção 16.4). O seguinte exercício resolvido ilustra essa aplicação.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 2

(a) Qual é o pH de uma solução cuja concentração de íon hidrogênio é 0,015 mol/L?
(b) Se o pH de uma solução for 3,80, qual é a sua concentração de íon hidrogênio?

Solução (a) Foi dado o valor de $[H^+]$. Pressionamos a tecla LOG da calculadora para calcular o valor de $\log[H^+]$. O pH é obtido invertendo-se o sinal do valor obtido. (Tenha a certeza de trocar o sinal *depois* de calcular o logaritmo.)

$$[H^+] = 0{,}015$$
$$\log[H^+] = -1{,}82 \text{ (2 algarismos significativos)}$$
$$pH = -(-1{,}82) = 1{,}82$$

(b) Para obter a concentração de íon hidrogênio quando é dado o pH, devemos calcular o antilog de –pH.

$$pH = -\log[H^+] = 3{,}80$$
$$\log[H^+] = -3{,}80$$
$$[H^+] = \text{antilog}(-3{,}80) = 10^{-3{,}80} = 1{,}6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

PRATIQUE

Resolva as seguintes operações: **(a)** $\log(2{,}5 \times 10^{-5})$ **(b)** $\ln 32{,}7$ **(c)** antilog $-3{,}47$ **(d)** $e^{-1{,}89}$
Respostas: **(a)** $-4{,}60$ **(b)** $3{,}487$ **(c)** $3{,}4 \times 10^{-4}$ **(c)** $1{,}5 \times 10^{-1}$ **(d)** $1{,}5 \times 10^{-1}$

A.3 Equações quadráticas

Uma equação algébrica da forma $ax^2 + bx + c = 0$ é chamada *equação do segundo grau* ou *quadrática*. As duas soluções de uma equação desse tipo são determinadas pela fórmula quadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 3

Encontre os valores de x que satisfazem a equação $2x^2 + 4x = 1$.

Solução Para resolver a equação dada para x, devemos primeiro colocá-la na forma $ax^2 + bx + c = 0$:

$$2x^2 + 4x = 1 \Rightarrow 2x^2 + 4x - 1 = 0$$

Aplicando a fórmula quadrática, onde $a = 2$, $b = 4$ e $c = -1$, temos:

$$x = \frac{-4 \pm \sqrt{(4)(4) - 4(2)(-1)}}{2(2)}$$
$$= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \frac{-4 \pm 4{,}899}{4}$$

As duas soluções da equação são

$$x = \frac{0{,}899}{4} = 0{,}225 \quad \text{e} \quad x = \frac{-8{,}899}{4} = -2{,}225$$

Geralmente, em problemas de química, a solução negativa não tem significado físico; consideramos apenas o valor positivo.

A.4 Gráficos

Normalmente, a maneira mais clara de representar a inter-relação entre duas variáveis é colocá-las sob a forma de gráfico. Em geral, a variável que está sendo mudada experimentalmente, chamada *variável independente*, é mostrada ao longo do eixo horizontal (eixo x). A variável que responde à mudança na variável independente, chamada *variável dependente*, é, portanto, mostrada ao longo do eixo vertical (eixo y). Por exemplo, considere um experimento no qual variamos a temperatura de um gás confinado e medimos a sua pressão. A variável independente é a temperatura e a variável dependente é a pressão.

TABELA 1 Inter-relação entre pressão e temperatura

Temperatura (°C)	Pressão (atm)
20,0	0,120
30,0	0,124
40,0	0,128
50,0	0,132

Os dados mostrados na Tabela 1 podem ser obtidos por meio desse experimento. Esses dados estão mostrados graficamente na Figura 1.

A relação entre a temperatura e a pressão é linear. A equação para qualquer gráfico de linha reta tem a forma

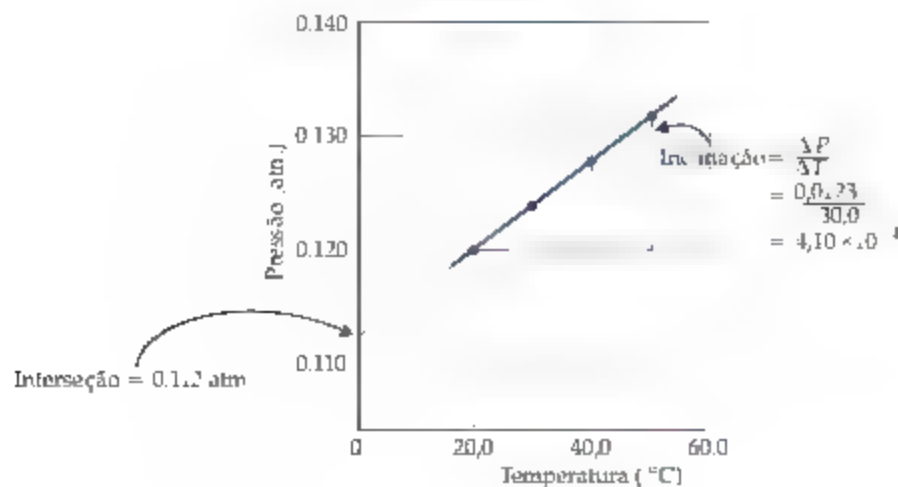
$$y = mx + b$$

onde m é a inclinação da reta e b é o ponto de interseção com o eixo y. No caso da Figura 1, podemos dizer que a relação entre a temperatura e a pressão adquire a forma

$$P = mT + b$$

onde P é a pressão em atm e T é a temperatura em °C. A inclinação é $4,10 \times 10^{-4}$ atm/°C e a interseção — o ponto onde a reta corta o eixo y — é 0,112 atm. Conseqüentemente, a equação para a reta é

$$P = \left(4,10 \times 10^{-4} \frac{\text{atm}}{°\text{C}}\right)T + 0,112 \text{ atm}$$

Figura 1

Apêndice B

Propriedades da água

Densidade	0,99987 g/mL a 0 °C 1,00000 g/mL a 4 °C 0,99707 g/mL a 25 °C 0,95838 g/mL a 100 °C
Calor de fusão:	6,008 kJ/mol a 0 °C
Calor de vaporização:	44,94 kJ/mol a 0 °C 44,02 kJ/mol a 25 °C 40,67 kJ/mol a 100 °C
Constante do produto iônico, K_w	$1{,}14 \times 10^{-15}$ a 0 °C $1{,}01 \times 10^{-14}$ a 25 °C $5{,}47 \times 10^{-14}$ a 50 °C
Calor específico:	Gelo (−3 °C) 2,092 J g^{-1} K^{-1} Água a 14,5 °C 4,184 J g^{-1} K^{-1} Vapor (100 °C) 1,841 J g^{-1} K^{-1}

Pressão de vapor (torr)

T(°C)	*P*	*T*(°C)	*P*	*T*(°C)	*P*	*T*(°C)	*P*
0	4,58	21	18,65	35	42,2	92	567,0
5	6,54	22	19,83	40	55,3	94	610,9
10	9,21	23	21,07	45	71,9	96	657,6
12	10,52	24	22,38	50	92,5	98	707,3
14	11,99	25	23,76	55	118,0	100	760,0
16	13,63	26	25,21	60	149,4	102	815,9
17	14,53	27	26,74	65	187,5	104	875,1
18	15,48	28	28,35	70	233,7	106	937,9
19	16,48	29	30,04	80	355,1	108	1.004,4
20	17,54	30	31,82	90	525,8	110	1.074,6

Apêndice C

Grandezas termodinâmicas para substâncias selecionadas a 298,15 K (25 °C)

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
Alumínio			
$Al(s)$	0	0	28,32
$AlCl_3(s)$	705,6	-630,0	109,3
$Al_2O_3(s)$	1 669,8	1 576,5	51,0
Bário			
$Ba(s)$	0	0	63,2
$BaCO_3(s)$	1 216,3	1 137,6	112,1
$BaO(s)$	-553,5	525,1	70,42
Berílio			
$Be(s)$	0	0	9,44
$BeO(s)$	-608,4	579,1	13,77
$Be(OH)_2(s)$	-905,8	-817,9	50,21
Bromo			
$Br(g)$	111,8	82,38	174,9
$Br^-(aq)$	120,9	102,8	80,71
$Br_2(g)$	30,71	3,14	245,3
$Br_2(l)$	0	0	152,3
$HBr(g)$	36,23	53,22	198,49
Cálcio			
$Ca(g)$	179,3	145,5	154,8
$Ca(s)$	0	0	41,4
$CaCO_3$ (s, calcita)	1.207,1	1 128,76	92,88
$CaCl_2(s)$	795,8	748,1	104,6
$CaF_2(s)$	1.219,6	1.167,3	68,87
$CaO(s)$	-635,5	-604,17	39,75
$Ca(OH)_2(s)$	-986,2	-898,5	83,4
$CaSO_4(s)$	1.434,0	1.321,8	106,7
Carbono			
$C(g)$	718,4	672,9	158,0
C(s, diamante)	1,88	2,84	2,43
C(s, grafite)	0	0	5,69
$CCl_4(g)$	106,7	-64,0	309,4
$CCl_4(l)$	139,3	-68,6	214,4
$CF_4(g)$	-679,9	-635,1	262,3
$CH_4(g)$	74,8	-50,8	186,3
$C_2H_2(g)$	226,7	209,2	200,8
$C_2H_4(g)$	52,3	68,11	219,4
$C_2H_6(g)$	-84,68	32,89	229,5
$C_3H_8(g)$	103,85	23,47	269,9
$C_4H_{10}(g)$	124,73	15,71	310,0
$C_4H_{10}(l)$	147,6	15,0	231,0
$C_6H_6(g)$	82,9	129,7	269,2
$C_6H_6(l)$	49,0	124,5	172,8
$CH_3OH(g)$	201,2	161,9	237,6
$CH_3OH(l)$	238,6	166,23	126,8
$C_2H_5OH(g)$	235,1	168,5	282,7
$C_2H_5OH(l)$	277,7	174,76	160,7
$C_6H_{12}O_6(s)$	1 273,02	910,4	[illegible]
$CO(g)$	110,5	137,2	197,9
$CO_2(g)$	393,5	394,4	213,6
$HC_2H_3O_2(l)$	-487,0	392,4	159,8
Césio			
$Cs(g)$	76,50	49,53	175,6
$Cs(l)$	2,09	0,03	92,07
$Cs(s)$	0	0	85,15
$CsCl(s)$	-442,8	-414,4	101,2
Chumbo			
$Pb(s)$	0	0	68,85
$PbBr_2(s)$	277,4	260,7	161,0
$PbCO_3(s)$	-699,1	-625,5	131,0
$Pb(NO_3)_2(aq)$	-421,3	246.9	303,3

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
$Pb(NO_3)_2(s)$	-451,9		
$PbO(s)$	217,3	187,9	68,70
Cloro			
$Cl(g)$	121,7	105,7	165,2
$Cl^-(aq)$	167,2	131,2	56,5
$Cl_2(g)$	0	0	222,96
$HCl(aq)$	167,2	131,2	56,5
$HCl(g)$	92,3	95,27	186,69
Cobalto			
$Co(g)$	439	393	179
$Co(s)$	0	0	28,4
Cobre			
$Cu(g)$	338,4	298,6	166,3
$Cu(s)$	0	0	33,3
$CuCl_2(s)$	205,9	161,7	108,1
$CuO(s)$	156,1	128,3	42,59
$Cu_2O(s)$	170,7	147,9	92,36
Cromo			
$Cr(g)$	397,5	352,6	174,2
$Cr(s)$	0	0	23,6
$Cr_2O_3(s)$	1 139,7	1 058,1	81,2
Enxofre			
$S(s,$ rômbico$)$	0	0	31,88
$S_8(g)$	102,3	49,7	430,9
$SO_2(g)$	296,9	300,4	248,5
$SO_3(g)$	395,2	370,4	256,2
$SO_4^{2-}(aq)$	909,3	744,5	20,1
$SOCl_2(l)$	245,6		
$H_2S(g)$	20,17	33,01	205,6
$H_2SO_4(aq)$	909,3	744,5	20,1
$H_2SO_4(l)$	-814,0	-689,9	156,1
Escândio			
$Sc(g)$	377,8	336,1	174,7
$Sc(s)$	0	0	34,6
Estrôncio			
$SrO(s)$	-592,0	561,9	54,9
$Sr(g)$	164,4	110,0	164,6
Ferro			
$Fe(g)$	415,5	369,8	180,5
$Fe(s)$	0	0	27,15
$Fe^{2+}(aq)$	-87,86	-84,93	113,4
$Fe^{3+}(aq)$	-47,69	10,54	293,3
$FeCl_2(s)$	341,8	302,3	117,9
$FeCl_3(s)$	400	334	142,3
$FeO(s)$	271,9	255,2	60,75
$Fe_2O_3(s)$	822,16	740,98	89,96
$Fe_3O_4(s)$	1 117,1	1 014,2	146,4
$FeS_2(s)$	171,5	160,1	52,92
Flúor			
$F(g)$	80,0	61,90	158,7
$F^-(aq)$	332,6	278,8	13,8
$F_2(g)$	0	0	202,7
$HF(g)$	268,61	270,7	173,51
Fósforo			
$P(g)$	316,4	280,0	163,2
$P_2(g)$	144,3	103,7	218,1
$P_4(g)$	58,9	24,4	280
$P_4(s,$ vermelho$)$	17,46	12,03	22,85
$P_4(s,$ branco$)$	0	0	41,08
$PCl_3(g)$	288,07	269,6	311,7
$PCl_3(l)$	319,6	272,4	217
$PF_5(g)$	1 594,4	1 520,7	300,8
$PH_3(g)$	5,4	13,4	210,2
$P_4O_6(s)$	1 640,1		
$P_4O_{10}(s)$	2 940,1	2 675,2	228,9
$POCl_3(g)$	542,2	-502,5	325
$POCl_3(l)$	597,0	520,9	222
$H_3PO_4(aq)$	1 288,3	1 142,6	158,2
Hidrogênio			
$H(g)$	217,94	203,26	114,6
$H^+(aq)$	0	0	0
$H^+(g)$	1 536,2	1 517,0	108,9
$H_2(g)$	0	0	130,58
Iodo			
$I(g)$	106,60	70,16	180,66
$I^-(aq)$	55,19	51,57	111,3
$I_2(g)$	62,25	19,37	260,57
$I_2(s)$	0	0	116,73
$HI(g)$	25,94	1,3	206,3
Lítio			
$Li(g)$	159,3	126,6	138,8
$Li(s)$	0	0	29,09
$Li^+(aq)$	278,5	273,4	12,2
$Li^+(g)$	685,7	648,5	133,0
$LiCl(s)$	-408,3	384,0	59,3
Magnésio			
$Mg(g)$	147,1	112,5	148,6
$Mg(s)$	0	0	32,51
$MgCl_2(s)$	-641,6	592,1	89,6
$MgO(s)$	-601,8	-569,6	26,8
$Mg(OH)_2(s)$	924,7	-833,7	63,24
Manganês			
$Mn(g)$	280,7	238,5	173,6
$Mn(s)$	0	0	32,0
$MnO(s)$	385,2	362,9	59,7
$MnO_2(s)$	519,6	-464,8	53,14
$MnO_4^-(aq)$	541,4	-447,2	191,2

Apêndice C Grandezas termodinâmicas para substâncias selecionadas a 298,15 K (25 °C)

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
Mercúrio			
$Hg(g)$	60,83	31,76	174,89
$Hg(l)$	0	0	77,40
$HgCl_2(s)$	230,1	184,0	144,5
$Hg_2Cl_2(s)$	264,9	210,5	192,5
Níquel			
$Ni(g)$	429,7	384,5	182,1
$Ni(s)$	0	0	29,9
$NiCl_2(s)$	305,3	259,0	97,65
$NiO(s)$	239,7	211,7	37,99
Nitrogênio			
$N(g)$	472,7	455,5	153,3
$N_2(g)$	0	0	191,5
$NH_3(aq)$	-80,29	26,50	111,3
$NH_3(g)$	-46,19	16,66	192,5
$NH_4^+(aq)$	132,5	79,31	113,4
$N_2H_4(g)$	95,40	159,4	238,5
$NH_4CN(s)$	0		
$NH_4Cl(s)$	314,4	203,0	94,6
$NH_4NO_3(s)$	365,6	184,0	151
$NO(g)$	90,37	86,71	210,62
$NO_2(g)$	33,84	51,84	240,45
$N_2O(g)$	81,6	103,59	220,0
$N_2O_4(g)$	9,66	98,28	304,3
$NOCl(g)$	52,6	66,3	264
$HNO_3(aq)$	206,6	110,5	146
$HNO_3(g)$	134,3	73,94	266,4
Oxigênio			
$O(g)$	247,5	230,1	161,0
$O_2(g)$	0	0	205,0
$O_3(g)$	142,30	163,4	237,6
$OH^-(aq)$	230,0	157,3	10,7
$H_2O(g)$	241,82	228,57	188,83
$H_2O(l)$	285,83	237,13	69,91
$H_2O_2(g)$	136,10	105,48	232,9
$H_2O_2(l)$	187,8	120,4	109,6
Potássio			
$K(g)$	89,99	61,17	160,2
$K(s)$	0	0	64,67
$KCl(s)$	435,9	-408,3	82,7
$KClO_3(s)$	391,2	289,9	143,0
$KClO_3(aq)$	349,5	284,9	265,7
$K_2CO_3(s)$	1 150,18	1 064,58	155,44
$KNO_3(s)$	492,70	393,13	288,1
$K_2O(s)$	363,2	322,1	94,14
$KO_2(s)$	284,5	240,6	122,5
$K_2O_2(s)$	495,8	-429,8	113,0
$KOH(s)$	424,7	378,9	78,91
$KOH(aq)$	-482,4	-440,5	91,6
Prata			
$Ag(s)$	0	0	42,55
$Ag^+(aq)$	105,90	77,11	73,93
$AgCl(s)$	127,0	109,7	96,11
$Ag_2O(s)$	31,05	11,2	121,3
$AgNO_3(s)$	124,4	33,41	140,9
Rubídio			
$Rb(g)$	85,8	55,8	170,0
$Rb(s)$	0	0	76,78
$RbCl(s)$	-430,5	412,0	92
$RbClO_3(s)$	392,4	292,0	152
Selênio			
$H_2Se(g)$	29,7	15,9	219,0
Silício			
$Si(g)$	368,2	323,9	167,8
$Si(s)$	0	0	18,7
$SiC(s)$	73,22	70,85	16,61
$SiCl_4(l)$	-640,1	572,8	239,3
SiO_2(s, quartzo)	-910,9	-856,5	41,84
Sódio			
$Na(g)$	107,7	77,3	153,7
$Na(s)$	0	0	51,45
$Na^+(aq)$	240,1	261,9	59,0
$Na^+(g)$	609,3	574,3	148,0
$NaBr(aq)$	360,6	364,7	141,0
$NaBr(s)$	361,4	349,3	86,82
$Na_2CO_3(s)$	1 130,9	1 047,7	136,0
$NaCl(aq)$	-407,1	393,0	115,5
$NaCl(g)$	181,4	201,3	229,8
$NaCl(s)$	-410,9	384,0	72,33
$NaHCO_3(s)$	-947,7	851,8	102,1
$NaNO_3(aq)$	-446,2	372,4	207
$NaNO_3(s)$	-467,9	367,0	116,5
$NaOH(aq)$	-469,6	-419,2	49,8
$NaOH(s)$	-425,6	379,5	64,46
Titânio			
$Ti(g)$	468	422	180,3
$Ti(s)$	0	0	30,76
$TiCl_4(g)$	763,2	726,8	354,9
$TiCl_4(l)$	-804,2	728,1	221,9
$TiO_2(s)$	944,7	-889,4	50,29
Vanádio			
$V(g)$	514,2	453,1	182,2
$V(s)$	0	0	28,9
Zinco			
$Zn(g)$	130,7	95,2	160,9
$Zn(s)$	0	0	41,63
$ZnCl_2(s)$	-415,1	369,4	111,5
$ZnO(s)$	348,0	318,2	43,9

Constantes de equilíbrio em meio aquoso

TABELA 1 Constantes de dissociação para ácidos a 25 °C				
Nome	**Fórmula**	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acético	$HC_2H_3O_2$	$1,8 \times 10^{-5}$		
Ácido sulfídrico	H_2S	$9,5 \times 10^{-8}$	1×10^{-19}	
Arsênico	H_3AsO_4	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-12}$
Arsenoso	H_3AsO_3	$5,1 \times 10^{-10}$		
Ascórbico	$HC_6H_7O_6$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$	
Benzóico	$HC_7H_5O_2$	$6,3 \times 10^{-5}$		
Bórico	H_3BO_3	$5,8 \times 10^{-10}$		
Butanóico	$HC_4H_7O_2$	$1,5 \times 10^{-5}$		
Carbônico	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-11}$	
Ciânico	$HCNO$	$3,5 \times 10^{-4}$		
Cianídrico	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$		
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Cloroacético	$HC_2H_2O_2Cl$	$1,4 \times 10^{-3}$		
Cloroso	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$		
Fenol	HC_6H_5O	$1,3 \times 10^{-10}$		
Fluorídrico	HF	$6,8 \times 10^{-4}$		
Fórmico	$HCHO_2$	$1,8 \times 10^{-4}$		
Fosfórico	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$
Hidroazóico	HN_3	$1,9 \times 10^{-5}$		
Hipobromoso	$HBrO$	$2,5 \times 10^{-9}$		
Hipocloroso	$HClO$	$3,0 \times 10^{-8}$		
Hipoiodoso	HIO	$2,3 \times 10^{-11}$		
Iódico	HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$		
Íon hidrogeno cromato	$HCrO_4^-$	$3,0 \times 10^{-7}$		
Íon hidrogeno selenato	$HSeO_4^-$	$2,2 \times 10^{-2}$		
Lático	$HC_3H_5O_3$	$1,4 \times 10^{-4}$		
Malônico	$H_2C_3H_2O_4$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-6}$	
Nitroso	HNO_2	$4,5 \times 10^{-4}$		
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-5}$	
Paraperiódico	H_5IO_6	$2,8 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-9}$	
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	$2,4 \times 10^{-12}$		
Pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	$3,0 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-3}$	
Propiônico	$HC_3H_5O_2$	$1,3 \times 10^{-5}$		
Selenoso	H_2SeO_3	$2,3 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-9}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Ácido forte	$1,2 \times 10^{-2}$	
Sulfuroso	H_2SO_3	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-8}$	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-5}$	

TABELA 2 Constantes de dissociação para bases a 25 °C

Nome	Fórmula	K_b
Amônia	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-10}$
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	$5,4 \times 10^{-4}$
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	$6,4 \times 10^{-4}$
Hidrazina	H_2NNH_2	$1,3 \times 10^{-6}$
Hidroxiamina	$HONH_2$	$1,1 \times 10^{-8}$
Metilamina	CH_3NH_2	$4,4 \times 10^{-4}$
Piridina	C_5H_5N	$1,7 \times 10^{-9}$
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	$6,4 \times 10^{-5}$

TABELA 3 Constantes de produto de solubilidade para compostos a 25 °C

Nome	Fórmula	K_{sp}
Bromato de prata	$AgBrO_3$	$5,5 \times 10^{-5}$
Brometo de cobre(I)	$CuBr$	$5,3 \times 10^{-9}$
Brometo de prata	$AgBr$	$5,0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bário	$BaSO_4$	$5,0 \times 10^{-9}$
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1,8 \times 10^{-14}$
Carbonato de cálcio (calcita)	$CaCO_3$	$4,5 \times 10^{-9}$
Carbonato de chumbo(II)	$PbCO_3$	$7,4 \times 10^{-14}$
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	$2,3 \times 10^{-10}$
Carbonato de estrôncio	$SrCO_3$	$9,3 \times 10^{-10}$
Carbonato de ferro(II)	$FeCO_3$	$2,1 \times 10^{-11}$
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$3,5 \times 10^{-8}$
Carbonato de manganês(II)	$MnCO_3$	$5,0 \times 10^{-10}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8,1 \times 10^{-12}$
Carbonato de zinco	$ZnCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$
Carbonato de níquel(II)	$NiCO_3$	$1,3 \times 10^{-7}$
Cloreto de chumbo(II)	$PbCl_2$	$1,7 \times 10^{-5}$
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$1,2 \times 10^{-18}$
Cloreto de prata	$AgCl$	$1,8 \times 10^{-10}$
Cromato de bário	$BaCrO_4$	$2,1 \times 10^{-10}$
Cromato de cálcio	$CaCrO_4$	$7,1 \times 10^{-4}$
Cromato de chumbo(II)	$PbCrO_4$	$2,8 \times 10^{-13}$
Cromato de prata	Ag_2CrO_4	$1,2 \times 10^{-12}$
Fluoreto de bário	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3,9 \times 10^{-11}$
Fluoreto de chumbo(II)	PbF_2	$3,6 \times 10^{-8}$
Fluoreto de lantânio	LaF_3	2×10^{-19}
Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0 \times 10^{-29}$
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-6}$
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	$1,3 \times 10^{-15}$
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$4,8 \times 10^{-20}$
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	$1,6 \times 10^{-30}$
Hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$7,9 \times 10^{-16}$
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-12}$
Hidróxido de manganês(II)	$Mn(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-13}$
Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$6,0 \times 10^{-16}$
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$3,0 \times 10^{-16}$
Iodato de lantânio	$La(IO_3)_3$	$6,1 \times 10^{-12}$
Iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$1,1 \times 10^{-28}$
Iodeto de prata	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$
Oxalato de bário	BaC_2O_4	$1,6 \times 10^{-6}$
Oxalato de magnésio	MgC_2O_4	$8,6 \times 10^{-5}$
Oxalato de zinco	ZnC_2O_4	$2,7 \times 10^{-8}$
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$
Sulfato de chumbo(II)	$PbSO_4$	$6,3 \times 10^{-7}$
Sulfato de prata	Ag_2SO_4	$1,5 \times 10^{-5}$
Sulfeto de cádmio*	CdS	8×10^{-28}
Sulfeto de chumbo(II)*	PbS	3×10^{-28}
Sulfeto de cobalto(II)*	CoS	5×10^{-22}
Sulfeto de cobre(II)*	CuS	6×10^{-37}
Sulfeto de estanho(II)*	SnS	1×10^{-26}
Sulfeto de manganês(II)*	MnS	2×10^{-53}
Sulfeto de mercúrio(II)*	HgS	2×10^{-53}
Sulfeto de prata*	Ag_2S	6×10^{-51}
Sulfeto de zinco*	ZnS	2×10^{-25}
Sulfeto de níquel(II)*	NiS	3×10^{-20}

* Para o equilíbrio de solubilidade do tipo $MS(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + HS^-(aq) + OH^-(aq)$.

Potenciais padrão de redução a 25 °C

Semi-reação	$E°$ (V)
$Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$	+0,799
$AgBr(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Br^{-}(aq)$	+0,095
$AgCl(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Cl^{-}(aq)$	+0,222
$Ag(CN)_2^{-}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + 2CN^{-}(aq)$	−0,31
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag(s) + CrO_4^{2-}(aq)$	+0,446
$AgI(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + I^{-}(aq)$	−0,151
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,01
$Al^{3+}(aq) + 3e^{-} \longrightarrow Al(s)$	−1,66
$H_3AsO_4(aq) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_3AsO_3(aq) + H_2O(l)$	+0,559
$Ba^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Ba(s)$	−2,90
$BiO^{+}(aq) + 2H^{+}(aq) + 3e^{-} \longrightarrow Bi(s) + H_2O(l)$	+0,32
$Br_2(l) + 2e^{-} \longrightarrow 2Br^{-}(aq)$	+1,065
$BrO^{3-}(aq) + 6H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Br_2(l) + 3H_2O(l)$	+1,52
$2CO_2(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_2C_2O_4(aq)$	−0,49
$Ca^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Ca(s)$	−2,87
$Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cd(s)$	−0,403
$Ce^{4+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$Cl_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2Cl^{-}(aq)$	+1,359
$HClO(aq) + H^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Cl_2(g) + H_2O(l)$	+1,63
$ClO^{-}(aq) + H_2O(l) + 2e^{-} \longrightarrow Cl^{-}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	+0,89
$ClO_3^{-}(aq) + 6H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Cl_2(g) + 3H_2O(l)$	+1,47
$Co^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Co(s)$	−0,277
$Co^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1,842
$Cr^{3+}(aq) + 3e^{-} \longrightarrow Cr(s)$	−0,74
$Cr^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	−0,41
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^{+}(aq) + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33
$CrO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l) + 3e^{-} \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5OH^{-}(aq)$	−0,13
$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cu(s)$	+0,337
$Cu^{2+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Cu^{+}(aq)$	+0,153
$Cu^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Cu(s)$	+0,521
$CuI(s) + e^{-} \longrightarrow Cu(s) + I^{-}(aq)$	−0,185
$F_2(g) + 2e^{-} \longrightarrow 2F^{-}(aq)$	+2,87
$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Fe(s)$	−0,440
$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$Fe(CN)_6^{3-}(aq) + e^{-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	+0,36
$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_2(g)$	0,000
$2H_2O(l) + 2e^{-} \longrightarrow H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$	−0,83

Semi-reação	$E°$ (V)
$HO_2^{-}(aq) + H_2O(l) + 2e^{-} \longrightarrow 3OH^{-}(aq)$	+0,88
$H_2O_2(aq) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,776
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow 2Hg(l)$	+0,789
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0,920
$Hg^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Hg(l)$	+0,854
$I_2(s) + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}(aq)$	+0,536
$IO_3^{-}(aq) + 6H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow I_2(s) + 3H_2O(l)$	+1,195
$K^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow K(s)$	−2,925
$Li^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Li(s)$	−3,05
$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Mg(s)$	−2,37
$Mn^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Mn(s)$	−1,18
$MnO_2(s) + 4H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,23
$MnO_4^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,51
$MnO_4^{-}(aq) + 2H_2O(l) + 3e^{-} \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^{-}(aq)$	+0,59
$HNO_2(aq) + H^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	+1,00
$N_2(g) + 4H_2O(l) + 4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-}(aq) + N_2H_4(aq)$	−1,16
$N_2(g) + 5H^{+}(aq) + 4e^{-} \longrightarrow N_2H_5^{+}(aq)$	−0,23
$NO_3^{-}(aq) + 4H^{+}(aq) + 3e^{-} \longrightarrow NO(g) + 2H^{2}O(l)$	+0,96
$Na^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Na(s)$	−2,71
$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s)$	−0,28
$O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^{-} \longrightarrow 4OH^{-}(aq)$	+0,40
$O_2(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,68
$O_3(g) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
$Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Pb(s)$	−0,126
$PbO^{2}(s) + HSO^{4}hs^{-}(aq) + 3H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,685
$PbSO_4(s) + H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Pb(s) + HSO_4^{-}(aq)$	−0,356
$PtCl_4^{2-}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Pt(s) + 4Cl^{-}(aq)$	+0,73
$S(s) + 2H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_2S(g)$	+0,141
$H_2SO_3(aq) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \longrightarrow S(s) + 3H_2O(l)$	+0,45
$HSO_4^{-}(aq) + 3H^{+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	+0,17
$Sn^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Sn(s)$	−0,136
$Sn^{4+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$VO_2^{+}(aq) + 2H^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+1,00
$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Zn(s)$	−0,763

BROWN LeMAY BURSTEN MURPHY WOODWARD STOLTZFUS

[Química geral]

O conteúdo essencial, a exatidão científica, a autoria renomada e a abordagem clara e objetiva são características já conhecidas que fazem desta obra um verdadeiro clássico. Agora, extensivamente revista e atualizada, e com o auxílio de quadros informativos, questões de reflexão que permeiam o livro e novos exercícios, esta edição traz uma abordagem ainda mais dinâmica, uma vez que relaciona os assuntos abordados aos objetivos dos estudantes e os estimula a pensar e agir como um cientista.

Indicado para os estudantes de química, física, engenharias e ciências biomédicas, esta obra não é somente um livro de referência, mas sim uma ferramenta central e indispensável desenvolvida para ser utilizada como fonte de consulta para obter informações e para aprender e desenvolver habilidades, pois seu conteúdo, além de trazer uma abordagem profunda, abrangente e consistente da química moderna, também prepara os alunos para a química avançada.

sv.pearson.com.br
A Sala Virtual oferece, para professores, apresentações em PowerPoint; galeria de imagens; e banco de exercícios (em inglês). Para estudantes, todos os apêndices referenciados no livro; respostas dos exercícios selecionados; respostas dos quadros *Reflita* e *Resolva com ajuda da figura*; respostas dos exercícios *Para praticar*; exercícios adicionais de múltipla escolha; e galeria de imagens.

Este livro também está disponível para compra em formato e-book.
Para adquiri-lo, acesse nosso site.

loja.pearson.com.br

ISBN 978-85-430-0565-2
9 788543 005652